Unorganische
Hydroxylaminverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Volkmar Kohlschütter
aus Forchheim i. S.

München, 1899.
Kgl. Hofbuchdruckerei Kastner & Lossen.

Unorganische
Hydroxylaminverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Volkmar Kohlschütter
aus Forchheim i. S.

ACAD.
LUDOVIC.
BIBL.

München, 1899.
Kgl. Hofbuchdruckerei Kastner & Lossen.

Meinen Eltern

in

Dankbarkeit gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium der Kgl. bayer. Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt. Ich erfülle eine angenehme Pflicht, indem ich Herrn Prof. Dr. K. A. Hofmann für die liebenswürdige und anregende Leitung, Herrn Geheimrat von Baeyer für das mir bewiesene freundliche Interesse aufrichtigen Dank ausspreche.

Inhalt.

Seite

Einleitung.

Experimenteller Teil.

I. Hydroxylamin-Alkaliverbindungen der Uransäure . 9

II. Einwirkung von Hydroxylamin auf Molybdänsäure 25

III. Einwirkung von Hydroxylamin auf Vanadinsäure 43

IV. Hydroxylaminverbindungen der Niobsäure . . . 50

V. Einwirkung von Hydroxylamin auf unterphosphorige Säure 53

VI. Hydroxylaminsalze 59

1. Hydroxylaminphosphat 60

2. Hydroxylaminarseniat 65

3. Hydroxylaminphosphit 66

4. Hydroxylamin-Ammoniumphosphit 68

5. Hydroxylamin-Ammoniumwolframat 69

Beobachtungen über eine Hydroxylamin-Alkaliverbindung der Wolframsäure 72

Einwirkung von Hydrazin auf Wolframsäure . 74

VII. Qualitative Reaktionen zwischen Hydroxylamin und:

1. Borsäure 76

2. Chromsäure 78

3. Titansäure 79

4. Schweflige Säure 79

5. Selenige Säure und Selensäure 80

6. Tellurige Säure und Tellursäure 81

Schluss 82

Einleitung.

In der Chemie der Kohlenstoffverbindungen hat seit der Isolierung des Hydroxylamins durch Lossen das Gebiet der Hydroxylaminderivate eine bedeutende Ausdehnung angenommen. Insbesondere hat die Entdeckung V. Meyers, dass im Hydroxylamin ein vorzügliches Reagens auf die Aldehyd- und Ketongruppe gegeben sei, zur Darstellung einer sich täglich mehrenden Menge wohlcharakterisierter Verbindungen, der Oxime, geführt. Diesen schliessen sich durch Arbeiten Lossens und Tiemanns die Hydroxamsäuren und Amidoxime an.

Auf Aldehyde und Ketone wirkt Hydroxylamin in der Weise ein, dass das für jene Körper charakteristische, doppelt an Kohlenstoff gebundene Sauerstoffatom mit zwei Atomen Wasserstoff des Hydroxylamins als Wasser austritt, während der Oximidorest in doppelte Bindung mit dem Kohlenstoff tritt. Als Zwischenstufe dieser Reaktion hat man eine Aufrichtung des doppelt gebundenen Sauerstoffatoms durch Wasserstoff des Hydroxylamins und Herstellung einer einfachen Kohlenstoff-Stickstoffbindung, wie es bei der Einwirkung von Ammoniak auf diese Körper die Regel ist, zu betrachten. Beim Chloral konnte Hantzsch[1]) dies intermediäre Produkt wirklich isolieren:

$$C Cl_3—C H O + N H_2 O H = C Cl_3 . C H . O H . N H O H.$$

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **25**. 702.

Erst in zweiter Phase geht diese Atomgruppierung durch Abspaltung von Wasser in das Oxim über:

$$— C H (O H) (N H O H) = — C H. (N O H) + H_2 O.$$

Die Oxime bethätigen zwar in gewissen Reaktionen schwach basische Eigenschaften, sodass man z. B. durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Acetoxims das Salz $C_3 H_7 N O . H Cl$ als weissen Niederschlag erhält; daneben aber besitzen sie eine ausgesprochene Säurenatur. Sie lösen sich in Alkalien; die Ketoxime liefern mit Natriumalkoholat eine Natriumverbindung; diese reagiert mit Alkylhaloiden unter Bildung von Alkyläthern [1]) und schliesslich können Säureradikale durch Einwirkung von Säurechloriden und -anhydriden in die Ketoxime eingeführt werden. [2]) Als Trägerin dieser sauren Eigenschaften bezeichnet man die bei der Vereinigung intakt gebliebene, am Stickstoff sitzende Hydroxylgruppe, deren Wasserstoffatom somit die volle Salzbeweglichkeit zeigt.

Gleichfalls auf eine Reaktion des Hydroxylamins mit doppelt an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoff gehen die Hydroxamsäuren zurück, Verbindungen, die an Stelle des Carbonylsauerstoffs der Carboxylgruppe die Oximidogruppe enthalten. Auch ihrer Bildung geht offenbar eine Anlagerung des Hydroxylamins unter Aufrichtung des doppelt gebundenen Sauerstoffs voraus, und erst in zweiter Phase wird sie nach der allgemeinen Formel

$$R—C \begin{matrix} O—H \\ \\ \end{matrix} + H_2 N OH = R—C \begin{matrix} N OH \\ O H \end{matrix} + H_2 O$$

vollendet.

---

[1]) Berichte **16**. 170.
[2]) Berichte **24**. 35, 37.

Die Hydroxamsäuren sind, ebenso wie die noch zu besprechenden Amidoxime namentlich als Derivate der Benzoësäure und deren Homologen eingehender untersucht. Neben dem Hydroxyl der Carboxylgruppe zeigt auch das der Oximidogruppe entschiedenen Säurecharakter, und von aromatischen Hydroxamsäuren leiten sich zahlreiche Aether und Ester ab, die bekanntlich ausserdem dadurch interessant geworden sind, dass sie „in mehreren gleich zusammengesetzten Modifikationen auftreten, deren Verschiedenheit sich bislang nicht in befriedigender Weise als Strukturverschiedenheit deuten liess.“[1]) Von Wichtigkeit sind hier Verbindungen, wie der Benzhydroxamsäurebenzoylester $C_6H_5 . C (= N O . C O C_6 H_5) O H$ und der Aether $C_6 H_5 . C (= N O . CH_3) O H$, deren Bildung durch Einwirkung von Säurechlorid, bezw. Halogenalkyl auf die alkalische Lösung der Hydroxamsäure deutlich für die schwach saure Natur der Oximidogruppe spricht.

Ebenfalls auf die Gegenwart dieser Gruppe ist der schwach acide Charakter der durch Addition von Hydroxylamin an Säurenitrile entstehenden Amidoxime zurückzuführen. Diese Verbindungen von der allgemeinen Formel $R—C\begin{cases} N O H \\ N H_2 \end{cases}$ erhalten durch die Gegenwart der Amidogruppe basische Eigenschaften und bilden demgemäss mit Säuren Salze. Die Oximidogruppe dagegen befähigt sie, auch mit Aetzalkalien zu Salzen zusammenzutreten; ein solches Salz z. B. des Benzenylamidoxims $C_6 H_5 . C . N H_2 . N O K$ bildet dann mit Alkyljodiden Aether wie $C_6 H_5 . C . N H_2 : N O CH_3$.[2])

---

[1]) Lossen, Ann. **281**. 169.

[2]) Ann. **281**. 280.

Aus dieser kurzen Zusammenstellung geht als wichtig für die folgende Arbeit hervor: 1. dass Hydroxylamin mit doppelt gebundenem Sauerstoff unter Aufrichtung reagiert, und 2. dass in den durch Wasserabspaltung aus diesen Anlagerungsprodukten entstehenden Verbindungen, sowie in den Amidoximen die Oximidogruppe deutlich sauren Charakter zeigt.

In der unorganischen Chemie hatten Hydroxylaminverbindungen bislang eine untergeordnete Bedeutung. Namentlich kennt man hier das Hydroxylamin noch nicht, wie in der organischen Chemie als Reagens auf bestimmte Atomgruppierungen. In den bekannten Verbindungen spielt das Hydroxylamin als Oxyammoniak durchaus die Rolle des Ammoniak, sei es nun, dass es als Base sich mit Säuren zu Salzen vereinigt, sei es, dass es mit gewissen Metallsalzen Verbindungen eingeht, die den Metallammoniakverbindungen entsprechen.

Als solche sind von Crismer[1]) und Lobry de Bruijn[2]) die Salze $Zn\,Cl_2 . 2\,N\,H_3\,O$. $Ba\,Cl_2 . 2\,N\,H_3\,O$. $Cd\,Cl_2 . 2\,N\,H_3\,O$ erhalten worden und W. Feldt[3]) beschrieb die Körper $CoCl_2 . 2\,N\,H_3\,O$, $Co\,SO_4 . N\,H_3\,O . 2\,aq$ und $Co\,Cl_3 . 6\,N\,H_3\,O$, deren letzter sich vollkommen an das Hexamminkobaltichlorid anschliesst.

Darüber, dass auch in unorganischen Verbindungen die Hydroxylgruppe des Hydroxylamins Säurenatur bethätigt, liegen noch wenig Beobachtungen vor.

Lobry de Bruijn erhielt durch Einwirkung von metallischem Natrium auf eine ätherische Lösung von freiem Hydroxylamin einen weissen, amorphen, leicht

[1]) Bull. VI (1891) 794. — Bull. V (1890) 114.
[2]) Recueil **11**. 18.
[3]) Berichte **27**. 401.

zersetzlichen Niederschlag, dem er die Zusammensetzung NH_2ONa oder $NH_3O . NH_2ONa$ zuschreibt. Eine allem Anschein nach diesem Körper analoge Calciumverbindung von der Formel $HO . CaONH_2$ erhielten K. A. Hofmann und Küspert[1]) durch Digerieren von feingepulvertem Kalk mit einer methylalkoholischen Lösung von freiem Hydroxylamin oder durch Einwirkung von Calciumcarbid auf diese Lösung.

Man kann in diesen Fällen das Hydroxylamin mit dem Wasser vergleichen und annehmen, dass, ebenso wie bei der Hydratbildung, ein Wasserstoffatom an den Sauerstoff des Oxyds und der OH-rest an das Metall tritt, bei der Vereinigung mit Hydroxylamin der Wasserstoff der HO-gruppe an den Sauerstoff des Oxyds und die ONH_2-gruppe an das Metall geht:

$HO . Na$ und $NH_2O . Na$, $Ca(OH)_2$ und $CaOH . ONH_2$. Aber auch als Säure kann man das Hydroxylamin darin ansehen, wie man ja auch Wasser als schwache Säure auffassen kann, und in Analogie mit Salzen anderer stickstoffhaltiger Säuren schreiben:

NO_3Na , — NO_2Na , — $NH_2O.Na$.

Verschiedene Hydroxylaminsalze sind deswegen abnorm, weil in ihnen mehr Base enthalten ist, als der Basizität der Säuren entspricht. Hierher gehören die bereits von Lossen[2]) isolierten Verbindungen $2NH_3O . HCl$ und $3NH_3O . 2HCl$, die er als „halbsaures“ und „zweidrittelsaures“ Salz der Chlorwasserstoffsäure bezeichnete. Neuerdings haben als entsprechende Verbindungen des Jodwasserstoffs einerseits Piloty und

[1]) Zeitschr. f. anorg. Ch. Ch. XVI, 464.
[2]) Ann. **160**. 247.

Ruff[1]) das Salz $3\,NH_3O\,.\,H3$, andererseits Dunstan und Golding[2]) die Körper $2\,NH_3O\,.\,HJ$ und $3\,NH_3O.\,HJ$ beschrieben. Diese eigentümliche Erscheinung lässt sich auf doppelte Weise erklären. Entweder schreibt man dem Hydroxylamin, das nach der Formel der Säure nicht mehr salzartig gebunden sein kann, die Rolle des Krystallwassers zu, oder man nimmt an, dass der Säurecharakter des Hydroxyls in dem von der starken Säure zunächst festgehaltenen Hydroxylaminmolekül durch die Säure noch gesteigert wird. Dieses wird dadurch befähigt, ein weiteres Basenmolekül festzuhalten, auf dessen Hydroxylgruppe diese Fähigkeit ein zweites und selbst drittes Mal übertragen wird.

Die bemerkenswerteste Eigenschaft des Hydroxylamins ist seine stark reduzierende Wirkung gegen gewisse Metallsalze und sauerstoffreiche Körper.

Aus Lösungen von Quecksilber-, Silber-, Gold- und Platinsalzen werden die Metalle abgeschieden, alkalische Kupferlösungen werden zu Kupferoxydul reduziert.[3]) Durch Ferrisalze und Jod wird Hydroxylamin zu N_2O oxydiert, Kaliumpermanganat und Chromsäure entwickeln Stickstoff und Stickoxydul, während in der Lösung sich Nitrit und Nitrat vorfindet.[4])

Ueber den Mechanismus dieser Reaktionen ist noch nichts Näheres bekannt. Werners Theorie der Molekülverbindungen nimmt für eine grosse Klasse chemischer Reaktionen, wie die Vereinigung von Säureanhydrid mit Wasser zum Säurehydrat, mit Metalloxyden zu Salzen,

---

[1]) Ber. **30**. 1656 Anm.
[2]) Journ. Chem. Soc. **69**. 839. — Chsm. News **73**. 196.
[3]) Ann. Suppl. **6**. 235. — Ber. **8**. 357.
[4]) Gazetta **9**. 571.

als primären Vorgang die Bildung von Anlagerungsprodukten an, die sich erst in zweiter Linie in die Valenzverbindungen umlagern. Eine solche Vorstellung wird auch die fraglichen Reduktionserscheinungrn auf eine vorhergehende Anlagerung der Körper zurückführen. Neuerdings haben K. A. Hofmann und E. Marburg vom Hydrazin, das sich in seiner reduzierenden Wirkung gegen Metallsalze dem Hydroxylamin sehr ähnlich verhält, eine Anzahl Quecksilber- und Kupferverbindungen erhalten. Die Eigenschaft dieser Körper beim Eintritt alkalischer Reaktion sofort unter Stickstoffentwicklung die Metalle abzuscheiden, nötigt dazu, sie als derartige Zwischenprodukte der Reduktion aufzufassen.

Die gleiche Annahme für die Wirkungsweise des Hydroxylamins zu machen, ist nur natürlich. Lossen gab bereits 1875 an,[1]) dass die Reduktion verschiedener Metallsalze „zur Bildung mancher beachtenswerter Verbindungen“ führt, „deren Studium indessen noch nicht beendet ist.“ Es ist seitdem keine Veröffentlichung erfolgt, jedoch spricht der Augenschein direkt für diese Behauptung.

Aus alkalischen Kupferlösungen fällt durch Hydroxylamin zunächst ein hellgrüner Niederschlag, der erst beim Erwärmen oder nach kurzem Stehen in rotes Oxydul übergeht. Desgleichen wird in einer ammoniakalischen Silberlösung zuerst eine tiefschwarze Fällung in dichten Flocken hervorgerufen, die einige Augenblicke beständig bleibt, dann aber plötzlich unter lebhafter Gasentwicklung zu grauem metallischem Silber reduziert wird. Aus Quecksilberchloridlösung fällt ein Niederschlag,

[1]) Ber. **8** 357.

der einen Moment hellgelb bleibt, dann aber sich in weisses Chlorür verwandelt.

Der Verlauf der Reduktion sauerstoffreicher Säuren, z. B. Chromsäure, Uebermangansäure, Jodsäure ist noch nicht eingehender studiert.

Lossen bemerkt, dass bei diesen Reaktionen das Hydroxylamin unter Bildung von Stickstoff oder Stickoxydul vollständig zerstört zu werden scheint, und auch sonst finden sich keine Angaben über eine Beobachtung von Zwischenprodukten.

Da aber bei der Reduktion von Sauerstoffsäuren durch Hydroxylamin doppelt an Metall gebundener Sauerstoff angegriffen wird, so kann man wohl annehmen, dass dieser zunächst aufgerichtet, d. h. durch die beiden Gruppen O H und N H O H ersetzt wird, und dass erst durch Spaltung dieser unbeständigen Gruppierung die Reduktion vollendet wird.

Dieser Vorgang würde bei den Kohlenstoffverbindungen in der Einwirkung von Hydroxylamin auf Carbonylsauerstoff weitgehende Analogien finden.

Ich habe nun bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Molybdänsäure und Vanadinsäure experimentelle Thatsachen aufgefunden, welche für eine derartige Annahme sprechen, und weiterhin von der Uransäure und unterphosphorigen Säure Verbindungen dargestellt, welche beweisen, dass unter dem Einfluss gewisser unorganischer Säuren dem Hydroxylamin o h n e Wasseraustritt eine Säurewirkung zukommt, wie sie organische Hydroxylaminderivate zeigen, welche nach erfolgtem Wasseraustritt nur noch den Oximidorest enthalten.

I.

Hydroxylamin-Alkali-Verbindungen der Uransäure.

Wie ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe, wird die Uransäure in saurer Lösung weder durch Hydrazin noch durch Hydroxylamin in irgendwie sichtbarer Weise verändert.

In alkalischer Lösung entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf diese Säure eine neue Klasse von Verbindungen, welche neben Hydroxylamin noch einen zweiten basischen Bestandteil enthalten.

Als ersten derartigen Körper beschrieb K. A. Hofmann[1]) eine Hydroxylamin-Ammoniakverbindung der Uransäure von der Zusammensetzung $UO_4H_2 . (NH_3O)_2 (NH_3)_2$. Er konnte durch Ueberführung dieser Verbindung in das in jener Arbeit gleichfalls zuerst beschriebene uransaure Hydroxylamin, $UO_4H_2 . (NH_3O)_2 . H_2O$, zeigen, dass in ihr die beiden Ammoniakmoleküle in keiner direkten Beziehung zu dem salzbildenden Teil der Uransäure stehen. Zu einer befriedigenden Erklärung dieser Substanz gelangt man, wenn man annimmt, dass die am Stickstoff sitzende, bei der Salzbildung intakt bleibende Hydroxylgruppe des Hydroxylamins noch Säurecharakter besitzt, dass also im vorliegenden Fall das

[1]) Zeitschr. anorg. Ch. XV, 75.

uransaure Hydroxylamin als solches nochmals als Säure wirkt und sich mit Basen zu Salzen vereinigt.

Dieser Auffassung entspricht es, dass das uransaure Hyxdroxylamin schon bei gewöhnlicher Temperatur im Ammoniakstrom in den ammoniakhaltigen Körper übergeht. Das uransaure Hydroxylamin erhält man am bequemsten und in quantitativer Ausbeute, wenn man zu einer wässrigen, mit trockener Soda fast neutralisierten Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat eine wässrige Lösung von Uranylnitrat gibt. Schon nach kurzer Zeit ist alles Uran als gelbes, einen deutlichen Stich ins Grüne zeigendes Hydroxylaminuranat in den Niederschlag gegangen.

Ich erhielt aus diesem Salz sowohl durch Ueberleiten von trockenem Ammoniak, wie auch durch Digerieren mit einer Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol die von Hofmann beschriebene Verbindung. Die Bildung erfolgt ziemlich rasch, wie man an dem Uebergang der grünlichen Farbe in ausgesprochenes Gelb feststellen kann.

Für $UO_4H_2 . (NH_3O)_2 (NH_3)_2$

Berechnet	Gefunden
N 13.79	14.08

War die Anschauung von der Säurenatur des uransauren Hydroxylamins richtig, so stand zu erwarten, dass auch andere Basen an Stelle des Ammoniak würden eintreten können. Eine Verbindung von uransaurem Hydroxylamin mit Alkali würde die Säurenatur des Hydroxylamins in diesem Salz eindeutig feststellen, da hier die Vereinigung mit der Base in der für die Salzbildung normalen Weise unter Wasseraustritt, nicht wie beim

Ammoniak durch Uebergang des Stickstoffs aus der dreiwertigen in die fünfwertige Form erfolgen müsste. Zudem kann man dem Alkali niemals eine Rolle zuschreiben, wie sie etwa Krystallwasser oder auch Ammoniak spielen kann, und deswegen würde eine Alkaliverbindung des uransauren Hydroxylamins die Zugehörigkeit dieser Körperklasse zu den Salzen und nicht zu den Molekülverbindungen beweisen.

10 g Uranylnitrat wurden mit 15 g salzsaurem Hydroxylamin in etwa 100 ccm Wasser gelöst und hierzu soviel einer 10% Lösung reinen Aetzkalis gegeben, bis sich der zuerst entstehende gelbe, flockige Niederschlag wieder zu einer rotgelben, stark alkalisch reagierenden Flüssigkeit löste. Aus dieser schieden sich bei längerem Stehen rotgelbe, dem blossen Auge als Würfel erscheinende Krystalle in geringer Menge ab. Rascher erhält man durch Zusatz des halben Volumens Sprit ein gelbes, von den Gefässwänden leicht abzulösendes Krystallpulver.

Die grösseren Krystalle erwiesen sich unter dem Mikroskop als übereinander geschichtete Täfelchen, die hexagonalen Umriss zu haben schienen, jedoch mit Winkeln verschieden von 120°. Ihre Auslöschungsrichtung war nicht bestimmbar.

Die Substanz versprüht beim trockenen Erhitzen lebhaft unter Verstäubung eines lockeren gelben Pulvers, wahrscheinlich $K_2 U_2 O_7$, während starker Ammoniakgeruch auftritt. In Wasser ist sie schwer löslich; sie reduziert daher Fehlings Lösung nur langsam, wenn sie direkt damit übergossen wird, rasch indessen, wenn sie vorher in säurehaltigem Wasser gelöst und erwärmt wird; desgleichen reduziert sie lebhaft ammoniakalische

Silberlösung. Gegen Curcuma zeigt sie alkalische Reaktion; beim Kochen mit Alkalilauge wird sie zu flockigem Uranat zersetzt; Merkuronitrat gibt eine weisse, beim Erwärmen lösliche Fällung, Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag; Kaliumpermanganat wird in saurer und alkalischer Lösung reduziert; Eisenchlorid löst beim Erwärmen unter Gasentwicklung, die Lösung gibt keine Stickoxydreaktion.

Die Analyse der mit Alkohol und Aether gewaschenen, lufttrockenen Substanz führte zu der Formel:

$$U O_4 H_2 . (N H_2 O H) . (N H_2 O K) . H_2 O$$

	Berechnet	Gefunden	
U	56,07	55.94	56.08
N	6.55	6.37	6.60
K	9.11	9.50	9.67

Die Scheidung des Urans vom Alkali wurde nach der Methode von Remelé[1]) ausgeführt. Die Substanz wurde in schwach salzsaurem Wasser gelöst und mit überschüssigem Schwefelammon $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden lang gekocht. Das zunächst entstehende Uranylsulfid zerfällt hierbei vollständig in $U O_2$ und S. Ersteres setzt sich aus der klaren Flüssigkeit als schwarzer Niederschlag zu Boden, der sich gut filtrieren lässt. Das Uran wurde als $U_3 O_8$ zur Wägung gebracht, das Alkali im Filtrat als Sulfat bestimmt. Die Bestimmung des Stickstoffs geschah nach der Methode von Dumas.

Wie Hofmann und Küspert[2]) gezeigt haben, kann durch schwefelsaure Vanadinsäurelösung Hydroxylamin quantitativ in Stickstoff übergeführt werden.

---

[1]) Zeitschr. analyt. Ch. **4**. 371.
[2]) Ber. **31**. 64.

Das Gas kann entweder als solches gemessen, oder der verbrauchte Sauerstoff durch Rücktitration mit Permanganat ermittelt werden. Die sehr bequeme Methode liefert in den meisten Fällen vorzügliche Resultate. Wo dies nicht der Fall ist, hat man wohl eine andere, besondere Bindungsart des Hydroxylamins anzunehmen, wie weiter unten an einigen Beispielen gezeigt werden wird.

Die volumetrische Bestimmung ergab hier 6.53% N statt 6.55%.

Die in der obigen Formel zum Ausdruck gebrachte Auffassung von der Konstitution des Körpers erlangt ihre Berechtigung durch den nahen Zusammenhang, in dem dieser mit dem uransauren Hydroxylamin steht; das uransaure Hydroxylamin lässt sich mit Leichtigkeit in die alkalihaltige Verbindung überführen, ebenso wie sich diese zu ersterem abbauen lässt.

Wird das Hydroxylaminsalz mit nicht zu konzentrierter Kalilauge übergossen, so geht seine grünliche Farbe alsbald in rötliches Gelb über, während ein Teil mit rotstichig gelber Farbe in Lösung geht. Am besten mengt man das Salz mit Kaliumcarbonat, löst in wenig Wasser und lässt die Lösung in etwa fünfprozentige Kalilauge fliessen. Es setzen sich dann bei 24stündigem Stehen an den Gefässwänden derbe Krystalle an, die sich leicht abtrennen lassen. Ihr Aussehen, ihr Verhalten gegen Fehlings Lösung und die Eigentümlichkeit beim Erhitzen im Rohr unter Verstäubung eines gelben Pulvers zu versprühen, weisen schon darauf hin, dass sie mit dem oben beschriebenen Körper identisch sind. Die Analyse ergab ebenfalls die Zusammensetzung:

$U O_4 H_2 . N H_2 OH . N H_2 O K . H_2 O$

	Berechnet	Gefunden
U	56.07	56.02
K	9.12	9.20
N	6.55	*) 6.38

*) Bestimmt durch Oxydation mit Vanadinschwefelsäure.

Die Rückbildung des uransauren Hydroxylamins lässt sich leicht dadurch erreichen, dass Kohlensäure aus der Alkaliverbindung lediglich das Kalium herauslöst, in das Molekül des Hydroxylaminsalzes aber nicht eingreift. Eine Probe der Kaliumverbindung wurde mit Wasser übergossen, in das einige Zeit CO_2 eingeleitet wurde. Die Farbe des am Boden liegenden Körpers ging sehr bald in Grün über und es zeigte sich, dass er beim Versprühen im Rohr nicht mehr ein gelbes, sondern ein grünschwarzes Pulver verstäubte und übergegangen war in das Salz:

$U O_4 H_2 . (N N_3 O)_2 . H_2 O$

	Berechnet	Gefunden
U	61.54	61.73
N	7.17	*) 7.26

*) mit Vanadinschwefelsäure.

Durch diese Bildung und Zerlegung scheint mir die Auffassung der Verbindung als die eines Kaliumsalzes des uransauren Hydroxylamins, bei dem die Säurefunktion auf eine der am Stickstoff sitzenden Hydroxylgruppen übertragen ist, vollkommen gerechtfertigt zu sein.

Das analoge Natriumsalz wird auf dieselbe Weise wie der Kaliumkörper dargestellt, dem es sich, abgesehen von der etwas grösseren Löslichkeit in Wasser vollständig anschliesst.

Es zeigte unter dem Mikroskop feine Krystalle von prismatischem Habitus, schwacher Doppelbrechung, wie aus dem Auftreten prachtvoller Polarisationsfarben bei verhältnismässig dicken Individuen hervorging, und gerader Auslöschung auf einer der langen Flächen.

Die Analyse der lufttrockenen Substanz stimmte auf die Formel:

$$U\,O_4\,H_2\,(NH_2\,OH)\,(N\,H_2\,ONa)\,.\,H_2\,O$$

	Berechnet	Gefunden
U	58.25	58.20
N	6.80	6.72
Na	5.58	6.34

Diese Salze enthalten auf ein Molekül Uransäure und zwei Moleküle Hydroxylanin nur ein Atom Alkalimetall. Es ist mir trotz vielfacher Abänderung der Mengenverhältnisse bei der Darstellung, namentlich durch Anwendungen konzentriertester Kalilauge nicht gelungen, ein zweites Kaliumatom in die Verbindung einzuführen Einen Körper, der zwei Atome Natrium enthält, werde ich unten beschreiben, er unterscheidet sich jedoch von dem eingangs erwähnten Ammonsalz durch einen Gehalt von sechs Molekülen Wasser. Auch bei Wasserausschluss, durch Behandeln des obigen Körpers mit alkoholischem Kali konnte kein weiteres Kaliumatom eingeführt werden. Ebensowenig war eine Verbindung mit einem zweiwertigen Element, etwa Ca oder Ba, zu erhalten. Die Einwirkung der betr. Hydroxyde auf das Hydroxylaminsalz, sowie die Versuche, die Ammoniakverbindung in wässriger, ammoniakalischer oder alkoholischer Lösung mit $CaCl_2$ umzusetzen, lieferten immer nur hydroxylaminfreie, amorphe Uranate.

Wenn die Verbindung mit zwei Atomen Kalium existiert, so ist sie jedenfalls äusserst leicht löslich. Darauf scheint mir der Umstand hinzudeuten, dass die Mutterlaugen von dem Körper mit einem Atom Kalium der mässig löslich ist, niemals vollständig uranfrei erhalten werden konnten, sondern immer noch intensiv gefärbt erschienen, auch wenn Alkali und Hydroxylamin noch reichlich vorhanden waren.

Aus einer Mutterlauge von dem Körper mit einem Atom Natrium schieden sich bei langem Stehen im bedeckten Becherglas orangerote Rosetten aus. Anfangs waren daneben noch deutlich Krystalle des heller gefärbten gelben Körpers zu unterscheiden, die jedoch allmählich vollständig verschwanden.

Die Substanz stellte unter dem Mikroskop schwach doppelbrechende, radialstrahlig angeordnete Prismen mit grader Auslöschung dar. In ihrem Verhalten unterschied sie sich wesentlich von der eben beschriebenen Verbindung. Beim Erhitzen im Rohr versprüht sie nicht, sondern schmilzt im Krystallwasser unter Abgabe von Ammoniak, wobei sie sich nach der Art zeolithischer Minerale eigentümlich aufbläht. Im Wasser ist sie leicht löslich und reduziert Fehlings Lösung lebhaft, wodurch die Gegenwart von Hydroxylamin angezeigt wird.

Die Analyse der gut lufttrockenen Substanz ergab die Formel:

$$U\,O_4\,H_2\,.\,(NH_2\,O\,Na)_2\,.\,6H_2\,O$$

	Berechnet	Gefunden
U	45.80	45.58
N	5.34	5.47
Na	8.78	8.92

Eine diesem Körper entsprechende Kaliumverbindung konnte ich nicht erhalten. Aus den alkoholhaltigen Mutterlaugen von dem Körper mit 1 Atom Kalium lässt sich zwar durch Aether ein dunkelrotes Oel fällen, das man durch Filtrieren von dem mitgefallenen Chlorkalium befreit; nach langem Stehen zeigten sich auf dem Boden des Gefässes kleine rubinrote Krystallaggregate, die sich jedoch als hydroxylaminfrei und CO_2-haltig erwiesen.

Besonders auffallend war mir eine Erscheinung, welche der Körper $U\,O_4\,H_2\,.\,(NH_3O)\,(N\,H_2\,O\,K)\,.\,H_2\,O$ beim vorsichtigen Erhitzen zeigt.

Wird die Substanz langsam auf eine Temperatur von 125° gebracht, so färbt sie sich dunkler, während offenbar Wasser austritt. Beim weiteren Erhitzen versprüht sie dann nicht mehr in der charakteristischen Weise, indem die einzelnen Partikel nacheinander von der Zersetzung ergriffen werden, sondern die ganze Menge der Substanz verpufft momentan mit einer tiefroten Flamme.

Ich versuchte, den vermutlichen Wasseraustritt quantitativ festzustellen, fand aber, dass nie ein konstantes Entwässerungsprodukt zu erhalten war. Verschiedene Proben, die im Toluolbad auf 105°, im Xylolbad auf 130° erwärmt wurden, zeigten eine kontinuierliche Gewichtsabnahme, indem allmählich Wasser und aller Stickstoff austrat. Die Abspaltung des Stickstoffs geht langsam vor sich und konnte schrittweise festgestellt werden. Die Substanz geht dabei bald in einen Zustand über, in dem sie nicht mehr versprüht oder verpufft, es ist aber noch immer Hydroxylamin nachzuweisen und aller noch vorhandener Stickstoff wird durch Vanadinschwefelsäure als solcher freigemacht.

Nach längerem Erwärmen hat man schliesslich dasselbe gelbe lockere Pulver, das beim Versprühen des ursprünglichen Körpers umhergeschleudert wird und wohl $K_2U_2O_7$ darstellt. Geringe Mengen Stickstoff konnte ich auch durch Steigerung der Temperatur nicht daraus entfernen. Wurde das lockere Pulver mit Wasser, verdünnten Säuren oder Natronlauge übergossen, so trat ein schwaches Aufschäumen der Flüssigkeit und eine scheinbare Gasentwicklung auf. Ich konnte jedoch in keinem Falle, wenn ich diese Reaktion selbst unter Kochen im Kohlensäurestrom vornahm, über 25-prozentiger Kalilauge eine irgend messbare Gasmenge auffangen. Durch Vanadinschwefelsäure wurde eine kleine Menge Gas frei gemacht. Da sich dessen Volumen beim Stehen über Wasser nicht veränderte, so ist es als der Rest des Stickstoffs anzusehen, der bei der allmählichen Zersetzung in der Wärme zurückgeblieben ist.

Alle Versuche, durch Anwendung wasserentziehender Mittel zu dem Entwässerungsprodukt zu gelangen, auf dessen Existenz das lebhafte Verpuffen beim vorsichtigen Vorwärmen hinzuweisen schien, schlugen fehl.

Beim Erwärmen mit wasserfreiem Glycerin ging ein Teil in Lösung; der Bodenkörper war unverändert; aus der Lösung konnte ich nur flockiges Uranat erhalten.

Kaliumäthylat blieb in der Kälte und beim schwachen Erwärmen ohne Einwirkung.

Beim Uebergiessen mit Essigsäureanhydrid trat sofort Rotfärbung ein; nach längerem Stehen lag ein rötlich weisser Bodenkörper vor, der sich unter dem Mikroskop deutlich als Gemenge aus einer roten und weissen Substanz erwies. Er war in Wasser leicht löslich und enthielt anscheinend Kohlenstoff. Stickstoff

war dagegen nur in ganz geringer Menge beim Glühen mit Natronkalk nachzuweisen.

Auch der Versuch, durch Eingriff in die Hydroxylaminmoleküle ein Abbauprodukt zu erhalten, gelang nicht: Aceton griff in der Kälte und beim schwachen Erwärmen nicht an; Formaldehyd lieferte nur eine grüne harzige Masse.

Ein ganz anderes und sehr merkwürdiges Verhalten zeigt das gewöhnliche Hydroxylaminsalz der Uransäure beim trockenen Erhitzen.

Wird diese Verbindung etwa zwei Tage lang auf 125° erwärmt, so geht das gelbgrüne Salz in einen schwarzbraunen, metallisch glänzenden Körper über. Die nach dem ursprünglichen Salz pseudomorphen undurchsichtigen Krystalle zeigen schönen bunten Reflex unter dem Mikroskop. Beim Erhitzen im Rohr versprüht dieser Körper nicht mehr; er zersetzt sich ruhig, wobei Ammoniak frei wird und sich eine kleine Wolke von zimmtbraunem Oxyd erhebt. Gegen kaltes Wasser ist er vollkommen beständig.

Besondere Beachtung verdient sein Verhalten gegen verdünnte Säuren. Mit letzteren gibt er schon in der Kälte augenblicklich eine lebhafte Gasentwicklung; mit Wasser tritt diese auch ein, jedoch erst beim Erwärmen und in schwächerem Masse. Die saure Lösung reduziert Fehlings Lösung nicht mehr, beim Kochen mit dieser entweicht etwas Ammoniak, das aber, wie ich zeigen werde, als Beimengung vorhanden ist.

Wenn man diese Verhältnisse quantitativ verfolgt, so gelangt man zu eigentümlichen Resultaten, aus denen ich zwar gegenwärtig noch keine für eine Formulierung brauchbaren Schlüsse ziehen kann, die aber beweisen,

dass wirklich beim Erhitzen des uransauren Hydroxylamins eine neue Verbindung entsteht.

Die Gewichtsabnahme ist nach zweitägigem Erhitzen auf 125° entschieden konstant und vermehrt sich auch in der doppelten Zeit nicht. Das Mittel der Werte zahlreicher Bestimmungen, die zwischen 17.6 und 18.2% schwanken, in der Hauptsache sich aber in der Nähe des Mittels halten, gibt für das Salz $UO_4H_2.(NH_3O)_2.H_2O$ eine Abnahme von 17.79% an, d. h. auf 1 Molekül einen Verlust von 2 aqua und 1 Hydroxylamin.

Meine Versuche, durch wasserentziehende Mittel den gleichen Erfolg zu erzielen, waren vergeblich. Das trockene Erhitzen kann nur als eine etwas rohe Methode bezeichnet werden. Infolgedessen hält der Körper, namentlich wenn grössere Krystalle zur Anwendung kommen, immer etwas sekundär gebildetes Ammoniak zurück.

Die Bestimmung des Urans ergab im Mittel 72.5% U als U_3O_8,

die volumetrische Messung des Stickstoffs nach Dumas

I 4.72% II 5.19% N

Diese Werte ergeben als Analysenformel ca. UO_4NH_4.

Das mit verdünnter Schwefelsäure entwickelte Gas verursacht in Ferrosulfat keine Braunfärbung, ist also NO-frei. Es ist daher wahrscheinlich, dass es aus Stickstoff oder aus Stickoxydul, oder, da ein glimmender Span nicht entzündet wird, aus einem Gemenge beider besteht. Auf die Berechnung des Stickstoffs ist das ohne Einfluss, da in einem Volumen Stickoxydul genau so viel Stickstoff enthalten ist, wie in einem Volumen reinen Stickstoffs. So ergibt sich aus dem mit Säuren entwickelten Gas:

I 4.71% N II 4.91% N

wobei dieselben Präparate wie bei den gleichbezeichneten Bestimmungen nach Dumas angewendet wurden.

Der Rückstand im Kolben bei der Bestimmung II wurde mit Natronlauge destilliert, wobei eine ganz geringe Menge Ammoniak aufgefunden wurde. Man darf daher wohl annehmen, dass dies als Beimengung das Plus 0.3% in der Bestimmung nach Dumas bei demselben Präparat verursachte.

Das mit Säuren entwickelte Gas ist, wie oben erwähnt wurde, stickoxydfrei. Zu seiner genaueren Untersuchung liess ich das Gasvolumen aus einem Präparat, das nach Gewichtsabnahme um 17.56% Konstanz gezeigt hatte und 4.70% N enthielt, in einer Hempels'chen Bürette über absolutem Alkohol stehen. Dabei erfuhren 11.6 ccm Gas nach zwei Stunden eine Abnahme auf 7.5 ccm, also fast genau auf $^2/_3$ des ursprünglichen Volumens. Da Stickoxydul von absolutem Alkohol leicht absorbiert wird, Stickstoff dagegen nur in ganz geringem Masse, so kann man aus diesem Verhältnis den Schluss ziehen, dass das mit Säuren aus dem Erhitzungsprodukt des uransauren Hydroxylamins erhaltene Gas zu $^2/_3$ aus Stickstoff zu $^1/_3$ aus Stickoxydul besteht.

Ein zweiter Versuch mit einem Produkt, das 18.2% Abnahme gezeigt hatte, stimmt damit vollständig überein. Aus 0,323 g erhielt ich mit verdünnter Schwefelsäure im Kohlensäurestrom, ohne zu erwärmen, solange sich das Volum noch vermehrte, 9.0 ccm Gas. Durch Kochen war das Volumen (abgelesen nach dem Erkalten) auf 13.5 ccm gestiegen. Die Gesamtmenge Stickstoff betrug 4.53%; von den aufgefangenen 13.5 ccm wurden 4.1 ccm von absolutem Alkohol absorbiert. Auch hier ergibt sich deutlich das Verhältnis 2 : 3 in dem Gasgemenge.

Nach der dunklen Farbe des Erhitzungsproduktes sollte man zwar annehmen, dass eine teilweise Reduktion des Urans stattgefunden hat. Bei einer Titration des Kolbeninhalts mit Permanganat [1]) aber bezeichnete ein scharfer Endpunkt der Reaktion nur einen Sauerstoffverbrauch von 0.3 %, also den Verbrauch von nur 1 Aequivalent Sauerstoff auf 8 Atome Uran. Daraus geht hervor, dass in dem Produkt nur spurenweisreduciertes Uran enthalten ist, die Hauptmenge aber aus sechswertigem Uran besteht.

Wird der braunschwarze Körper mit Natronlauge übergossen, so findet ein Aufschäumen statt, das wohl von der verdrängten Luft herrührt, wenigstens konnte ich in einem Kohlensäurestrom über Kalilauge nur wenig Gas auffangen. Dabei scheint nichts von dem Körper in Lösung zu gehen; alkoholisches Kali, Ammoniak wirkten beim Stehen und schwachen Erwärmen nicht auf ihn ein, ebensowenig Anilin, Phenylhydrazin.

Das eigentümliche Verhalten des Körpers gegen Säure führte mich zu der Vermutung, es könne eine spezifische Fähigkeit der Uranoxyde sein, mit Stickstoff in eine Bindung zu treten, die durch Säuren wieder gelöst wird. Die Fähigkeit, den gesamten Stickstoffgehalt beim Behandeln mit Säuren als Stickstoff und Stickoxydul abzugeben, erinnert auffallend an das Verhalten gewisser Uranpecherze, namentlich von amerikanischen Fundstätten, die ebenfalls mit Säuren ein indifferentes Gas entwickeln. Dies hat bekanntlich dadurch, dass darin Helium und Argon erkannt wurden, besondere Bedeutung gewonnen.

---

[1]) Belohoubek, J. pr. **99**. 231. — Zimmermann, Ann. **232**. 209.

Ob wohl Helium und Argon ähnlich gebunden sind, wie hier Stickstoff?

Ich versuchte daher auch aus anderen stickstoffhaltigen Derivaten der Uransäure ähnliche Produkte zu erhalten, und erhitzte das gewöhnliche gelbe Ammoniumuranat, sowie die durch Fällen einer Lösung von Uranylnitrat mit Ammoniumkarbonat zu erhaltende Verbindung $UO_2 CO_3 . 2 (NH_4)_2 CO_3$ für sich und im trockenen Ammoniakstrom, ohne jedoch eine Verbindung, die sich gegen Säuren ebenso verhielt, bekommen zu können. Nur das von Hofmann dargestellte Hydroxylamin-Ammonium-Uranat gab beim vorsichtigen Erhitzen, wie zu erwarten, dasselbe Produkt.

So wenig ich auf Grund meiner Beobachtungen zweifeln kann, dass durch trockenes Erhitzen des uransauren Hydroxylamins ein einheitlicher, stickstoffhaltiger Körper entsteht, so wenig bin ich doch gegenwärtig im Stande, ihn zu formulieren oder mir eine Vorstellung von seiner Zusammensetzung zu machen.

Jedenfalls hat während des Erhitzens ein Teil des Hydroxylamins oxydierend gewirkt und ist selbst als Ammoniak entwichen.

Ebenso wie bei dem alkalihaltigen Hydroxylaminderivat der Uransäure waren alle Versuche durch wasserentziehende Mittel oder durch Reagentien, die Hydroxylamin in charakteristischer Weise angreifen, auf das Hydroxylaminsalz einzuwirken, erfolglos.

Aceton und Formaldehyd wirkten weder in der Kälte beim langen Stehen, noch beim Erwärmen ein.

Amylalkohol und Glycerin liessen keine Einwirkung erkennen, Natriummethylat führte das grüne Salz in den gelben alkalihaltigen Körper über.

Durch Essigsäureanhydrid ging der Bodenkörper in eine zusammengebackene Kruste über, die während langem Stehen immer wieder zerrieben wurde. Schliesslich war ein grünlich weisses Krystallpulver entstanden, das in warmem Wasser mit gelbroter Farbe löslich war, Fehlings Lösung nicht mehr reduzierte, beim Kochen mit Natronlauge kein Ammoniak gab und mit Säuren kein Gas lieferte. Nur beim Glühen mit Natronkalk war noch eine geringe Menge Stickstoff als Ammoniak nachweisbar, auch eine Verbrennung lieferte nur 0.9% Stickstoff.

II.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Molybdänsäure.

Die niederen Homologen des Urans in der sechsten Gruppe des periodischen Systems sind Wolfram und Molybdän. Es war daher zu hoffen, dass auch die von diesen Elementen sich ableitenden Säuren ähnliche Verbindungen wie die oben beschriebenen liefern würden.

Von der Wolframsäure kann ich jedoch nur ein Hydroxylamin-Ammoniumsalz und eine diesem vermutlich analoge Alkaliverbindung weiter unten beschreiben. Die Salze der Wolframsäure leiten sich meist von sehr komplizierten Polysäuren ab, und deren hohes Molekulargewicht mag der Grund für ihre geringe Reaktionsfähigkeit sein.

Dagegen konnte ich durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Molybdänsäure in alkalischer Lösung eine Verbindung erhalten, für die ich ein Analogon bei der Uransäure nicht gefunden habe.

Die Molybdänsäure wird bekanntlich in saurer Lösung von den verschiedensten Reduktionsmitteln verhältnismässig leicht angegriffen. Dementsprechend wirken auch Hydrazin und Hydroxylamin in saurer Lösung stark reduzierend.

Einige Beobachtungen über die Einwirkung von Hydrazin auf Molybdänsäure mögen, ob-

wohl nicht unmittelbar zur Sache gehörig, hier Platz finden.

Hydrazin wird in schwefelsaurer Lösung durch Molybdänsäure glatt zu Stickstoff oxydiert. Ich fing in einem Falle das bei der Oxydation von Hydrazinsulfat, $N_2H_4 . H_2SO_4$, entwickelte Gas auf, und erhielt 21.80% N gegen 21.54% der Theorie. Das Gas wurde zur Prüfung auf einen Sauerstoffgehalt mit etwa dem gleichen Volumen elektrolytischen Wasserstoffs gemengt, der Induktionsfunkte bewirkte jedoch keine Reaktion.

Dass Hydrazin auch in alkalischer Lösung reduzierend auf Molydänsäure wirkt, haben schon Hofmann und von der Heide[1]) gezeigt. Diese erhielten durch Behandeln einer Lösung von Ammonmolybdat mit schwefelsaurem Hydrazin und so viel Kalilauge als zur Bindung der Schwefelsäure erforderlich ist, zunächst einen blauen Niederschlag von $Mo_3O_8 . xH_2O$, der beim Erwärmen in das rostbraune hydratische Dioxyd überging.

Wird dagegen eine Lösung von Ammonmolybdat mit Hydrazinhydrat versetzt und verstopft in Eiswasser stehen gelassen, so geht die anfangs kaum gefärbte Flüssigkeit unter schwacher Gasentwicklung bald in Tiefrot über. Allmählich scheidet sich dann ein brauner Körper ab, der nach dem Trocknen auf Thon ein braunrotes Pulver darstellt. Wird dieses nochmals mit Hydrazinsulfat, das mit Ammonkarbonat neutralisiert wurde, unter Erwärmen behandelt, so setzt es sich gut zu Boden und kann mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen werden. Beim Erhitzen wird es unter Ab-

[1]) Fschr. anorg. Ch. XII, 279.

gabe von Ammoniak und Verstäubung eines schwarzen Pulvers ruhig zersetzt. In Säuren löst es sich mit rotgelber bis braungelber Farbe, durch Natronlauge fällt daraus rostfarbiges Dioxydhydrat; aus der Lösung in Salpetersäure nach dem Erwärmen blaues Hydrat unter lebhafter Gasentwicklung. Quecksilberoxyd macht heftig Stickstoff frei.

Die Analyse ergab die Formel:

$$2\,Mo\,O_3\,.\,Mo\,O_2\,.\,(N_2\,H_4)_2\,.\,3\,H_2\,O$$

	Berechnet	Gefunden
Mo	53.93	53.82
N	10.49	10.60

Anders verläuft die Einwirkung von Hydroxylamin auf Molybdänsäure.

Die wässrige Lösung des schwach sauer reagierenden Hydroxylaminchlorhydrates ruft in einer Lösung von Ammonmolybdat eine gelblich weisse Fällung hervor, die sich beim Erwärmen zu einer schön roten Flüssigkeit löst. Beim Stehen an der Luft trübt sich die rote Lösung und lässt einen schmutzig rostbraunen Niederschlag fallen.

Bei Anwendung einer schwefelsauren Lösung entsteht eine gelbe bis olivengrüne Flüssigkeit, aus der durch Alkalien blaues Oxydhydrat gefällt wird.

In alkalischer Lösung findet durch Hydroxylamin selbst beim Kochen keine Reduktion statt; es lässt sich vielmehr ein Produkt isolieren, das neben Hydroxylamin die Molybdänsäure in nicht reduzierter Form enthält.

5 g gewöhnliches Ammonmolybdat, $(NH_4)_6 - Mo_3 O_{24} + 4\,H_2\,O$, werden fein zerrieben und in wenig

Wasser gelöst; hierzu fügt man 10 g salzsaures Hydroxylamin, die ebenfalls in wenig Wasser mit Kaliumkarbonat in starkem Ueberschuss neutralisiert wurden.

Beim Zusammengiessen entsteht eine schwach gelbe Lösung, die mit dem gleichen Volum Sprit versetzt wird. Am Boden scheidet sich alsbald ein intensiv gelbes Oel ab, welches man jedoch zweckmässig durch tropfenweises Zugeben von Wasser und Umrühren eben wieder in Lösung bringt.

Bereits nach 12 Stunden sind die Wände des Gefässes mit silbernen Sternchen bedeckt, die aus äusserst feinen, zentral angeordneten Nadeln bestehen. Der Körper stellt eine spezifisch sehr leichte, mattglänzende Krystallmasse dar. Die feinen Nadeln verfilzen sich beim Absaugen auf einem flachen Filter zu einer holzstoffartigen Masse, die als Ganzes herausgenommen werden kann.

Unter dem Mikroskop erscheinen die einzelnen Individuen als rhombische oder hexagonale Prismen mit gerader Auslöschung auf allen Flächen.

Beim Liegen am Licht tritt bisweilen, namentlich wenn die Substanz nicht sorgfältig getrocknet ist, durch Reduktion der Molybdänsäure Gelbfärbung ein.

Die Substanz zersetzt sich beim Erhitzen im Rohr lebhaft, wobei ein schwarzes Pulver umhergeschleudert wird und Ammoniakgeruch auftritt.

In Wasser ist sie leicht löslich. Die Gegenwart von Hydroxylamin zeigt sich an durch die stark reduzierende Wirkung gegen ammoniakalisches Silbernitrat und Fehling'sche Lösung.

Mit verdünnten Säuren tritt Gasenwicklung auf. Wird die wässrige Lösung auf Ferrosulfat in konz.

Schwefelsäure gegossen, so tritt deutliche Stickoxydreaktion ein. Ammoniak konnte beim Kochen mit alkalischer Kupfer- oder Permanganatlösung nicht nachgewiesen werden.

In Alkalien ist die Verbindung mit gelblicher Farbe löslich; gegen Lakmus und Curcuma reagiert sie neutral.

Rhodankalium gibt in salzsaurer Lösung nur eine schwach rötliche Färbung und zeigt hierdurch die Abwesenheit von niederen Oxyden des Molybdäns an, die damit auch in minimalen Mengen eine intensiv carminrote Lösung geben.

Durch $Hg\,NO_3$ fällt ein fleischfarbener Niederschlag; $Hg\,(NO_3)_2$ bewirkt eine orangegelbe Fällung, die jedoch nach kurzer Zeit schon in der Kälte unter lebhafter Gasentwicklung graues metallisches Quecksilber abscheidet. $CuSO_4$ gab einen grünlich-weissen Niederschlag, der beim Stehen, schneller beim Erwärmen in rotes Oxydul überging.

Die Analyse führte zu folgender Formel:

$$Mo\,O_4\,H'.\,(NH_3O)_4\,.\,K$$

	Berechnet	Gefunden
Mo	28.83	28.49
N	16.81	16.84
K	11.71	11.63

Die Bestimmung des Molybdäns neben Alkali bereitete mir anfangs Schwierigkeiten. Die gewöhnliche Trennung nach der Methode von von der Pfordten[1]) durch Abscheidung des Molybdäns mit Merkuronitrat in neutraler Lösung ist bei dieser Substanz nicht anwendbar, da, wie bereits erwähnt, der zuerst entstehende

[1]) Ann. **222**. 149.

Niederschlag von orangefarbigem $Hg_2 Mo O_4$ rasch zu metallischem Quecksilber reduziert wird, das zum grössten Teil wieder in Lösung geht. Ich zerstörte daher zuerst durch Eindampfen mit verdünnter Salpetersäure, der zur Erhöhung der Oxydationswirkung einige Tropfen roter rauchender Säure zugesetzt wurden, das Hydroxylamin, vertrieb die Säure und brachte die Substanz nochmals mit $Hg NO_3$ zur Trockene. Das entstandene Merkuromolybdat löst sich beim Uebergiessen mit Wasser in gelben Krusten vom Glasboden und lässt sich gut filtrieren, jedoch muss man zur vollständigen Entfernung des Alkali ziemlich lange mit Wasser, dem etwas $HgNO_3$ zugesetzt ist, auswaschen. Durch Glühen im Wasserstoffstrom wurde das Merkuromolybdat in MoO_2 übergeführt und als solches gewogen. Das Alkali im Filtrat wurde als Sulfat bestimmt.

Da meine Verbindung bereits mit verdünnten Säuren ein Gas entwickelte, das, wie aus der Reaktion mit Ferrosulfat ersichtlich war, mindestens teilweise aus Stickoxyd bestand, so war vorauszusehen, dass die Bestimmung des Hydroxylamins in saurer Lösung durch Oxydation mit Vanadinsäure nicht anwendbar sein werde. In der That wurden bei dieser Destillation Gasvolumina aufgefangen, die als Stickstoff berechnet zwischen 12.2 % und 15.6 % schwankten. Liess ich das aufgefangene Gas in einer Hempel'schen Pipette längere Zeit mit Ferrosulfat in Berührung, so wurde immer eine kleine Menge, die jedoch zum Gesamtvolum in keinem einfachen und konstanten Verhältnis stand, zurückgehalten.

Dagegen lässt sich durch Titration mit Permanganat in alkalischer Lösung nachweisen, dass wirklich sämtlicher Stickstoff als Hydroxylamin in der Verbindung enthalten ist.

Nach A. Thum[1]) wird Hydroxylamin, wenn man es zu einem starken Ueberschuss heisser, alkalischer Permanganatlösung fliessen lässt, zu einer intermediären Verbindung, vielleicht $N_2 O_3 H_2$, oxydiert, sodass also auf ein Molekulargewicht Hydroxylamin 24 Teile Sauerstoff kommen. Die Rücktitration des überschüssigen Permanganats geschieht mit arseniger Säure.

Die Verbindung verbrauchte auf 1 Atom Molybdän 11 Aequivalente Sauerstoff, während 12 Aequivalente dem Hydroxylamingehalt der obigen Formel entsprechen würden. Wird aus diesem Sauerstoffverbrauch der Stickstoff berechnet, so ergeben sich 15.85 % N gegenüber 16.8 %, die in Uebereinstimmung mit der Theorie bei der Verbrennung nach Dumas erhalten wurden. Da die Methode überhaupt nur annähernde Werte liefert, so kann ich wohl durch diese Titration, trotz des vielleicht gross erscheinenden Fehlers, als bewiesen annehmen, dass in der Substanz vier Moleküle Hydroxylamin enthalten sind.

Nachdem somit die Zusammensetzung des Körpers festgestellt ist, fragt es sich, wie man sich seine Konstitution zu denken hat.

Die Erfahrungen bei der Uransäure legen den Gedanken nahe, auch hier zunächst ein Hydroxylaminsalz der Molybdänsäure anzunehmen, in dem die Säurefunktion auf die Hydroxylgruppe eines der Hydroxylaminmoleküle übertragen und deren Wasserstoff dann durch Kalium ersetzt ist. Auf die Rolle der beiden anderen Hydroxylaminmoleküle komme ich hernach zu sprechen.

In der That lässt sich durch die Einwirkung einer

[1]) Monatsh. f. Chem. **14**. 302.

schwachen Säure das Alkali aus der Verbindung herauslösen.

Wird sie in Wasser gelöst, so trübt sich die Lösung schon beim Stehen nach einiger Zeit. Rascher erfolgt die Zersetzung, wenn man einen langsamen Kohlensäurestrom einleitet; es scheiden sich dann gelblich weisse Flocken aus, die nach dem Trocknen ein unter dem Mikroskop kaum Krystallisation zeigendes Pulver darstellen. Das Zersetzungsprodukt ist, wie ich durch Eindampfen mit $HgNO_3$ nachweisen konnte, alkalifrei. Beim Erhitzen im Rohr versprüht es lebhaft mit Funkenerscheinung, in Wasser ist es nur schwer löslich, doch wird es dadurch offenbar noch weiter zersetzt. Verdünnte Säuren lösen es o h n e Gasentwicklung, aus Fehlings Lösung wird viel Kupferoxydul abgeschieden.

Trotz mehrfacher Bemühung konnte ich den Körper nicht analysenrein erhalten. Eine Probe enthielt noch 17.6 % N, also mehr als die ursprüngliche Substanz; wenn jedoch lediglich Kalium ausgetreten wäre, würde die Theorie 19.0 % erfordern.

Lässt man die durch Kohlendioxyd bewirkte Abscheidung mitsamt der überstehenden Flüssigkeit, der etwa die Hälfte des Volumens Alkohol zugesetzt wurde, stehen, so verschwinden die Flocken allmählich, Boden und Wände des Gefässes bedecken sich dafür mit feinen Sternchen, die, wie die qualitative Untersuchung ergab, aus dem alkalihaltigen Körper bestehen; es hat also eine Rückbildung stattgefunden.

Aus dem Verhalten gegen Kohlensäure glaube ich immerhin folgern zu können, dass das Kaliumatom in keiner direkten Bindung mit dem Molekül der Molybdänsäure steht, da sonst wohl kaum dieses bei der Zer-

setzung zuerst austreten würde, während Hydroxylamin darin bleibt.

Für zwei Hydroxylaminmoleküle der Verbindung kann man nach der Formel der Molybdänsäure eine salzartige Bindung nicht mehr annehmen. Im folgenden werde ich zeigen, dass in der That wenigstens ein Teil des Hydroxylamins in der Verbindung anders als salzartig gebunden sein muss. Aller Wahrscheinlichkeit nach hat Hydroxylamin mit doppelt gebundenem Sauerstoff unter Aufrichtung und Herstellung einer Metall-Stickstoffbindung oder Metall-Sauerstoff-Stickstoffbindung reagiert.

Man könnte daran denken, den beiden Hydroxylaminmolekülen eine Rolle zuzuschreiben, wie sie Ammoniak und auch Hydroxylamin in gewissen Metallsalzen spielt. Von solchen Verbindungen sind beschrieben worden: $Zn\,Cl_2 . 2\,NH_3O$, $Cd\,Cl_2 . 2\,NH_3O$. $Ba\,Cl_2 . 2\,NH_3O$.

Lässt man auf einen dieser Körper, z. B. die Zinkverbindung Ammoniak oder Anilin einwirken, so entsteht, wie Crismer[1]) gezeigt hat, freies Hydroxylamin. Wäre nun in dem Körper $Mo\,O_4\,H . (N\,H_3O)_4\,K$ ein Teil des Hydroxylamins in der gleichen Weise, wie in diesen Metallsalzen gebunden, so müsste man erwarten, dass durch Ammoniak ebenfalls Hydroxylamin frei gemacht wird. Der Körper wird aber weder beim Behandeln mit trockenem Ammoniak, noch beim tagelangen Digerieren mit alkoholischem Ammoniak oder Anilin irgendwie verändert. Die alkoholische Lösung über dem Körper zeigt keine Spur von Reduktionswirkung, und andererseits hat auch die Ver-

[1]) Bull. (3) VI. (1891) 793.

bindung kein Ammoniak aufgenommen, wie durch Kochen mit Fehlings Lösung nachgewiesen werden konnte.

Schon hieraus geht hervor, dass das Hydroxylamin zum Teil in einer anderen Bindungsweise in die Substanz eingetreten sein muss. Beweisend hiefür scheint mir weiter das Verhalten gegen verdünnte Säuren zu sein. Aus Verbindungen, welche das Hydroxylamin salzartig gebunden enthalten, wird dieses durch Säuren als Salz der stärkeren Säuren abgespalten. Diese Verbindung lieferte mit Säuren ein Gemisch von Stickstoffgasen, in dem ich allerdings kein übersichtliches Verhältnis der Komponenten feststellen konnte.

Die Substanz wurde in demselben Apparat, der zur Stickstoffbestimmung mit Vanadinsäure dient, in Wasser fast gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Sie brauste sofort auf, doch wurde nur sehr wenig Gas im Azotometer aufgefangen und erst beim Kochen bildete sich ein lebhafter Gasstrom.

0.7255 g Substanz lieferten 43.0 ccm Gas: davon wurden 15.5 ccm von $FeSO_4$ unter Braunfärbung absorbiert und sind also als Stickoxyd anzusehen.

Die übrig bleibenden 27.5 ccm wurden zur Prüfung auf Stickoxydul mit 29.0 ccm elektrolytischen Wasserstoffs gemischt und durch den Induktionsfunken verknallt. Das jetzt noch vorhandene Volum betrug 33.0 ccm. Da diese Reaktion nach der Formel

$$\underset{1\text{ Vol.}}{N_2O} + \underset{1\text{ Vol.}}{H_2} = \underset{1\text{ Vol.}}{N_2} + H_2O$$

vor sich geht, so ist aus dem Endvolum zu schliessen, dass die Hauptmenge des ganzen Gemisches aus Stickoxyd und Stickoxydul, dem ein geringer Rest eines dritten Gases, wahrscheinlich Stickstoff, beigemengt war,

bestand. Ausserdem zeigte der Rückstand im Kolben noch schwach reduzierende Wirkung gegen Fehlings Lösung, während gleichzeitig Ammoniak nachzuweisen war.

Für eine andere Bindungsart des Hydroxylamins sprechen ferner noch folgende Beobachtungen.

Hydroxylaminsalze werden nach Meyeringh[1]) und Donath[2]) sowohl durch Ferrisalze wie durch Jod glatt zu Stickoxydul oxydiert.

Wird die wässrige Lösung meines Molybdänkörpers mit $Fe Cl_3$ versetzt, so beginnt beim Erwärmen ruhige Gasentwicklung. Der Rückstand gibt mit Ferrosulfat in konzentr. Schwefelsäure eine deutliche Stickoxydreaktion, ein Beweis, dass die Oxydation nicht in der für Hydroxylaminsalze normalen Weise verläuft.

Ebenso wirkt Jod abweichend auf den Körper ein. Die Substanz wurde zur Neutralisation des sich bildenden Jodwasserstoffs mit Magnesiumoxyd gemengt und in Wasser gelöst. Im Kohlensäurestrom liess ich eine Lösung von Jod in Jodkalium zufliessen und fing das entwickelte Gas über Kalilauge auf. Jod wurde anfangs rasch aufgenommen, bald aber trat offenbar ein Gleichgewichtszustand ein, während das Gas, längst bevor es ein Volum, wie es der Menge der angewendeten Substanz entsprochen haben würde, erreicht hatte, sich nicht mehr vermehrte. Infolge der störenden Wirkung von Jod und Jodid konnte ich im Rückstand kein Stickoxyd nachweisen. Das aufgefangene Gas wurde aber nur etwa zur Hälfte von Wasser absorbiert, sodass die andere Hälfte als Stickstoff anzusehen ist.

---

[1]) Ber. **1877**. 1940.
[2]) Wiener Akad Ber. **75**. 566.

Hiermit glaube ich bewiesen zu haben, dass in der vorliegenden Verbindung wenigstens ein Teil des Hydroxylamins weder als salzartig gebunden zu betrachten ist, noch eine Rolle wie Ammoniak in Metallammoniaksalzen spielt.

Von seiner Konstitution kann man sich vielleicht eine Vorstellung machen, wenn man zum Vergleich die Einwirkung von Hydroxylamin auf Aldehyde und Ketone heranzieht.

Der Vereinigung von Aldehyd mit Hydroxylamin geht eine Anlagerung des letzteren unter Aufrichtung von $=O$ voraus: $CCl_3 - C\begin{matrix}OH\\NHOH.\end{matrix}$

Aus diesem Produkt entsteht erst durch Wasserabspaltung das Oxim.

Die Molybdänsäure $Mo\begin{matrix}=O\\=O\\(OH)_2\end{matrix}$ besitzt zwei mit doppelter Bindung am Metallatom sitzende Sauerstoffatome. Nimmt man nun an, dass durch die beiden Hydroxylgruppen zwei Moleküle Hydroxylamin salzartig gebunden werden, und dass zwei weitere Moleküle Hydroxylamin die doppelt gebundenen Sauerstoffatome aufrichten, so gelangt man zu folgender Auffassung meiner Verbindung:

$$Mo\begin{matrix}-OH\\-NHOH\\-OH\\-NHOH\\-OH.NH_2OH\\-OH.NH_2OH\end{matrix} \quad \text{oder} \quad Mo\begin{matrix}-OH\\-ONH_2\\-OH\\-ONH_2\\-OH.NH_2OH\\-OH.NH_2OH.\end{matrix}$$

Es wären dann Hydroxylgruppen genug vorhanden, in denen ein Wasserstoffatom durch Kalium ersetzt werden könnte. In welcher dies geschehen ist, kann ich natürlich bis jetzt nicht entscheiden. Auch ist es mir nicht gelungen, weiteres Alkali oder Ammoniak in die Verbindung einzuführen.

Der Vergleich mit den angeführten organischen Hydroxylaminderivaten kann aber noch einen Schritt weiter führen. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Aldehyd geht das unbeständige Anlagerungsprodukt in das beständigere Oxim über, indem der Sauerstoff der Aldehydgruppe mit Wasserstoff aus dem Hydroxylaminmolekül als Wasser austritt. Denken wir uns nun einen Wasseraustritt auf gleiche Weise in dem durch Hydroxylamin „aufgerichteten" Molekül der Molybdänsäure, so bedeutet das nichts anderes als eine Reduktion der letzteren, wobei stickstoffhaltige Gase frei werden, da vermutlich der Oximidorest in keine beständige Bindung mit dem Metallatom treten kann.

Beim Kochen mit Wasser tritt das noch nicht ein; die Lösung färbt sich nur schwach gelb, es ist jedoch keine Gasentwicklung wahrnehmbar. Wohl aber erfolgt die Reduktion durch die Einwirkung verdünnter Säuren. Die Lösung, welche man durch verdünnte Schwefelsäure nach Vertreibung der Stickoxyde erhält, hat dieselbe olivengrüne Farbe, wie sie direkt durch Einwirkung von Hydroxylaminsalz auf Ammonmolybdat in schwefelsaurer Lösung entsteht.

Noch eindeutiger spricht für eine derartige Auffassung das Verhalten beim Erhitzen mit entwässertem Glycerin. Es ist bekannt, dass dieses in vielen Fällen als

schwaches, wasserabspaltendes Mittel wirkt. Wurde die Molybdänverbindung damit erhitzt, so verriet ein deutlicher Geruch nach Oxyden des Stickstoffs die eingetretene Gasentwicklung, während die Flüssigkeit die schön rote Farbe der Lösungen von Molybdändioxyd annahm.

Wenn man den Körper $Mo\,O_4\,H\,.\,(N\,H_3O)_4\,.\,K$ kurze Zeit vorsichtig auf 125° erhitzt, so beginnt er, eine strohgelbe Farbe anzunehmen und zeigt dann das gleiche Verhalten wie die alkalihaltige Uranverbindung: er verpufft bei höherem Erhitzen momentan mit rotgelber Flamme. Auch hier konnte ich durch quantitatives Verfolgen der Gewichtsabnahme beim Erhitzen niemals die Bildung eines konstanten Produktes feststellen. Eine Probe nahm, nachdem sie mehrere Tage auf 125—130° erhitzt worden war, noch fortgesetzt an Gewicht ab. Sie hatte dabei eine gelbbraune Farbe angenommen und zeigte durch die intensiv rote Färbung, die sie mit salzsaurer Rhodankaliumlösung gab, an, dass teilweise Reduktion eingetreten war. Das Produkt zeigt sich sonst in seinem Verhalten wenig verändert. Mit Wasser scheint zwar schon in der Kälte eine lebhafte Gasentwicklung einzutreten, dies beruht aber auf einer Täuschung, die hervorgerufen wird durch das Eindringen des Wassers in die aufgelockerte Masse, da über Kalilauge beim Kochen keine Spur Gas aufgefangen werden konnte. Beim trockenen Erhitzen versprüht die Substanz noch lebhaft, Fehlings Lösung wird reduziert, mit Säuren gibt sie noch Stickoxyde.

Aceton verändert den ursprünglichen Körper auch beim Erwärmen nicht.

Mit Formalin entsteht eine weingelbe Lösung, aus

der durch Alkohol und Aether eine gelbe harzige Masse gefällt wird. Die Lösung wurde in Wasser gegossen und mit Aether geschüttelt; der ätherische Teil gab beim Eindunsten über Schwefelsäure ein unentwirrbares Gemisch, der wässerige Teil liess auf Zusatz von Sprit ein weisses Pulver fallen, das in der Hauptsache Ammonmolybdat war.

Eine Natriumverbindung, die der eben beschriebenen Kaliumverbindung entspricht, konnte ich unter Anwendung derselben Methode nicht erhalten.

Dagegen kann ich mit Sicherheit die Existenz einer

Hydroxylamin-Ammoniakverbindung der Molybdänsäure

angeben. Aus einem persönlichen Grunde, der mir das andauernde Arbeiten mit konzentrierter Ammoniaklösung unmöglich machte, musste ich jedoch davon absehen, diesen Körper genauer zu untersuchen.

Werden 25 g salzsaures Hydroxylamin in 100 ccm starkem Ammoniakwasser gelöst und 9 g feingepulvertes Ammonmolybdat allmählich eingetragen, so entsteht eine weingelbe Lösung, aus der sich beim Stehen in Eiswassser nach 1—2 Tagen eine hellgelbe Krystallisation als fest am Boden haftende Kruste abscheidet. Die Substanz kann mit starkem Ammoniakwasser, Alkohol und Aether gewaschen werden und stellt dann ein feines Krystallpulver dar.

Sie reduziert ammoniakalisches Silbernitrat sowie Fehlings Lösung und gibt beim Kochen mit letzterer Ammoniakgeruch, wodurch die Gegenwart von Ammoniak neben Hydroxylamin angezeigt wird. Beim Erhitzen im Rohr zersetzt sie sich lebhaft unter Verstäubung eines

schwarzen Pulvers, während sich das Rohr mit einem Sublimat von blauem, gelbem und weissem Oxyd beschlägt.

In Wasser ist der Körper schwer löslich. Mit verdünnten Säuren gibt er schon in der Kälte eine gelbe Lösung; im Gegensatz zu dem alkalihaltigen Körper tritt aber dabei keine Gasentwicklung auf; erst beim längeren Erwärmen nimmt die gelbe Lösung eine blaustichig grüne Färbung an. Aus der gelben Lösung wird durch Natronlauge kein Hydrat niederer Molybdänoxyde gefällt; die für diese charakteristische tiefrote Färbung in salzsaurer Rhodankaliumlösung tritt erst nach einiger Zeit, rascher beim Erwärmen auf.

Durch Natronlauge oder Ammoniak erfolgt farblose Lösung. $HgNO_3$ gibt in salpetersaurer Lösung einen weissgelben Niederschlag, der beim Erwärmen zu metallischem Quecksilber reduziert wird und wieder in Lösung geht. $Hg(NO_3)_2$ ruft keine Fällung hervor. Ferrocyankalium gibt eine tiefrote, beim Erwärmen undurchsichtig werdende Lösung, während Ferricyankalium keine Reaktion veranlasst.

Die Isolierung und Untersuchung des durch die angeführten Reaktionen charakterisierten Körpers wird dadurch erschwert, dass sich unter anscheinend kaum veränderten Bedingungen ein anderes, ähnlich aussehendes Produkt bildet, welches zwar ebenfalls die Hydroxylaminreaktionen gibt, auch in seinem sonstigen Verhalten dem ersten Körper ähnelt, das Molybdän aber wenigstens teilweise in reduzierter Form und ausserdem Chlor als integrierenden Bestandteil zu enthalten scheint, da sich letzteres auch beim langen Auswaschen mit Ammoniakwasser nicht entfernen lässt.

Ein derartiger Körper gehört vermutlich in das noch wenig übersichtliche Gebiet der Verbindungen niederer Molybdänoxyde, wie deren z. B. Hofmann und von der Heide[1]) beschrieben haben, und seine Untersuchung würde dem Gegenstand dieser Arbeit ferner stehen.

Die unter einander leidlich stimmenden Resultate von Analysen chlorfreier Präparate ergaben im Mittel 41.5% Mo und 19.9% N, bestimmt nach der Methode von Dumas.

Eine Destillation mit Vanadinschwefelsäure ergab 12.7% N als Hydroxylamin; ziemlich in Uebereinstimmung damit steht der Sauerstoffverbrauch bei der Titration mit alkalischem Permanganat, aus dem sich für Hydroxylaminstickstoff 13.3% N berechnen.

Eine Ammoniakdestillation mit Permanganat und Natronlauge lieferte 7.8% N als Ammoniak.

Diese Zahlen lassen vermuten, dass in dem Körper vier Moleküle Hydroxylamin und drei Moleküle Ammoniak auf zwei Moleküle Molybdänsäure treffen; für eine Formulierung reichen sie jedoch nicht aus.

Der Gedanke liegt nahe, auch diesen Körper als ein intermediär bei der Reduktion der Molybdänsäure durch Hydroxylamin entstehendes Produkt aufzufassen. Der Umstand, dass er beim Erwärmen mit Glycerin dieselbe schöne rote Lösung wie die vorhin beschriebene Verbindung unter Gasentwicklung giebt, scheint thatsächlich auf eine Analogie mit der Kaliumverbindung hinzuweisen. Andererseits teilt er jedoch eine Anzahl von Reaktionen, die oben als charakteristisch für diesen

[1]) Zschr. anorg. Ch. XII. 277.

erkannt wurden, nicht. Er gibt mit Säuren kein Gas, und erst beim Erwärmen tritt langsam Reduktion ein. Durch Vanadinsäure scheint alles Hydroxylamin glatt als Stickstoff abgespalten zu werden. Die Reaktionen gegen Jod und Ferrichlorid unterscheiden sich nicht von denen gewöhnlicher Hydroxylaminverbindungen; besonders ist in der mit Ferrichlorid oxydierten Lösung kein Stickoxyd nachweisbar.

Nur wenn der Körper mit einer Auflösung von Diphenylamin in konz. Schwefelsäure übergossen wird, tritt sofort tiefblaue Färbung auf, während konz. Schwefelsäure allein eine schön smaragdgrüne Lösung gibt, und salzsaures Hydroxylmanin mit Diphenylamin nicht reagiert.

III.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Vanadinsäure.

Mit der Molybdänsäure zeigt die Vanadinsäure in mehrfacher Hinsicht grosse Aehnlichkeit.

Wie bereits erwähnt wurde, greift Hydroxylamin in saurer Lösung die Vanadinsäure in der Weise an, dass ersteres glatt zu Stickstoff oxydiert wird. Von dieser Reaktion ist oben wiederholt zur quantitativen Bestimmung des Hydroxylamins Gebrauch gemacht worden.

In ammoniakalischer Lösung lieferte die Metavanadinsäure VdO_3H drei krystallisierte Produkte, welche neben Hydroxylamin noch Ammoniak enthielten. Die grosse Zersetzlichkeit aller drei Verbindungen verhinderte eine eingehende Untersuchung. Es konnte jedoch nachgewiesen werden, dass sich in ihnen das Hydroxylamin gegen schwefelsaure Vanadinsäurelösung anders verhält als sonst in Salzen, nämlich zum Teil als Stickoxyd und nicht als reiner Stickstoff entweicht, dass es also auch anders gebunden sein muss. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass auch hier Produkte vorliegen, welche die Zwischenstufen der Reduktion von Vanadinsäure durch Hydroxylamin darstellen.

Den hier zu beschreibenden Körpern kommen folgende Formeln zu:

$$Vd\,O_6\,N_5\,H_{16} = Vd\,O_3\,H\,.\,(N\,H_3\,O)_3\,(N\,H_3)_2$$
$$Vd\,O_5\,N_4\,H_{13} = Vd\,O_3\,H\,.\,(N\,H_3\,O)_2\,(N\,H_3)_2$$
$$Vd\,O_6\,N_3\,H_{10} = Vd\,O_3\,H\,.\,(N\,H_3\,O)_3$$

Der relativ beständigste ist der mittelste in dieser Reihe, in dem auf ein Molekül Vanadinsäure 4 Atome Stickstoff vorhanden sind.

Zu seiner Darstellung sättigt man 100 ccm starkes Ammoniakwasser bei 5° vollständig mit gasförmigem Ammoniak und löst in der Flüssigkeit 10 g zerriebenes Hydroxylaminchlorhydrat auf. Dann wird mit Eis auf 0° abgekühlt und es werden 3 g käufliches Ammoniummetavanadinat allmählich eingetragen. Die dabei entstehende gelbe Lösung lässt man unter wiederholtem Umschütteln so lange in der Eiskühlung stehen, bis sich eine einheitliche gelbe Krystallisation abgeschieden hat.

Unter den angegebenen Bedingungen entstehen zumeist aus citronengelben Blättern bestehende Rosetten, die mit möglichst starkem Ammoniakwasser gewaschen werden und dann, von der Flüssigkeit durch Thon befreit, über Aetzkali in einer trockenen Ammoniakatmosphäre bei möglichst niederer Temperatur einige Stunden verweilen müssen. Wasser zersetzt sehr schnell unter Gasentwicklung, ebenso verdünnte Natronlauge, wogegen starkes Ammoniakwasser bei niederer Temperatur nicht angreift.

Verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure lösen rasch unter starker Entwicklung von Gas, namentlich Stickoxyd, mit hellgrüner Farbe. Beim Erhitzen tritt schwache Verpuffung ein, während ein schwärzliches Pulver verstäubt wird.

Die Analyse ergab die Formel:

$$Vd\,O_3\,H\,.\,(N\,H_3\,O)_2\,.\,(N\,H_3)_2$$

	Berechnet	Gefunden
Vd	25.50%	25,53%
N	28.0%	27,65%

Zur Vanadinbestimmung musste mit warmem Wasser und schliesslich verdünnter Salpetersäure eingedampft werden. Erst so war durch Glühen ohne Verlust $Vd_2\,O_5$ zu erhalten.

Da schon feuchte Luft und noch viel schneller Kohlensäure die Zersetzung veranlassen, wurde die Substanz zur Stickstoffbestimmung in einem Glasröhrchen mit Paraffinpfropfen eingeschlossen und in der gewöhnlichen Weise nach Dumas verbrannt.

Die Destillation mit alkalischer Permanganatlösung lieferte 14.5% N als Ammoniak, also fast genau die Hälfte des Gesamtgehaltes an Stickstoff. Es sind daher zwei Moleküle Ammoniak neben zwei Molekülen Hydroxylamin in der Verbindung anzunehmen.

Dass die Vanadinsäure in der ammoniakalischen Lösung durch Hydroxylamin nicht etwa reduziert worden ist, sondern dass Vanadin noch in der fünfwertigen Form vorliegt, darf wohl ohne weiteres aus der hellgelben Farbe der Verbindung gefolgert werden, da die Hypovanadate der Alkalien dunkelbraune und grünschwarze Verbindungen darstellen.

Charakteristisch für das vorliegende Vanadinsäurederivat ist es, dass die Zersetzung des Hydroxylamins mit schwefelsaurer Vanadinsäurelösung nach der Hofmann-Küspert'schen Methode nicht wie bei Salzen die der Gleichung

$$2\,N\,H_3\,O + O = N_2 + 3\,H_2\,O$$

entsprechenden Werte liefert.

Bei diesem betrug der Sauerstoffverbrauch 17.37% und 17.96%, entsprechend 30.50 und 31.53% Stickstoff wenn obige Gleichung auch hier gelten würde. Dass dies nicht der Fall ist, geht schon daraus hervor, dass die Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure viel Stickoxyd liefert, während ein Hydroxylaminsalz mit schwefelsaurer Vanadinlösung ein geruchloses Gas entwickelt, in dem kein Sauerstoff nachgewiesen werden kann. Der Sauerstoff entspricht nun nach der mitgeteilten Titration für ein Molekulargewicht 34.8 Teilen Sauerstoff, also annähernd 2 Atomen.

Nach der Ammoniakbestimmung können nur zwei Moleküle Hydroxylamin vorhanden sein, sodass in dieser Verbindung auf zwei Hydroxylamin ca. zwei Atome Sauerstoff verbraucht werden, während sonst zwei Moleküle Hydroxylamin nur ein Atom Sauerstoff beanspruchen.

Damit ist bewiesen, dass in der Verbindung $Vd\,O_5\,N_4\,H_{13}$ das Hydroxylamin in einer anderen Bindungsweise vorliegt als in seinen Salzen.

Die folgende Verbindung $Vd\,O_6\,N_5\,H_{16}$ entsteht unter ähnlichen Bedingungen wie die vorhergehende, doch darf man auf 10 g Chlorhydrat nur 1.5 g Ammonmetavanadinat anwenden und muss auch etwas länger (ca. 30 Stunden) bei etwa 0°—5° verweilen lassen. Man erhält kugelige, aus feinen gelben Nadeln bestehende Krystallaggregate, die mit stärkstem Ammoniakwasser gewaschen und so schnell als möglich über Aetzkali getrocknet werden müssen, weil sie durch Feuchtigkeit oder Kohlensäure sehr schnell zerstört werden.

Die Analyse, welche in derselben Weise wie bei

der vorigen Verbindung ausgeführt wurde, führt zu der Formel:

$$Vd\ O_6\ N_5\ H_{16}$$

	Berechnet	Gefunden
Vd	21.88%	21.62%
N	30.04%	29.84%

Diese Substanz enthält ein Molekül Metavanadinsäure, drei Moleküle Hydroxylamin und zwei Moleküle Ammoniak.

Die stickstoffärmste Verbindung war nur annähernd rein zu erhalten, da sie sich ausserordentlich leicht unter Bräunung zersetzt.

Daher weichen die analytischen Resultate nicht unbeträchtlich ab von den theoretischen Werten für die Formel:

$$Vd\ O_6\ N_3\ H_{10}$$

	Berechnet	Gefunden
Vd	25.63%	24.26%
N	21.11%	19.21%

Will man den eben beschriebenen Hydroxylaminderivaten der Vanadinsäure eine strukturchemische Deutung geben, so geschieht dies wohl am besten unter den bereits bei der Molybdänsäure dargelegten Gesichtspunkten.

Vom fünfwertigen Vanadin leitet sich als beständigstes Ammonsalz das der Metasäure $Vd\ O_3\ N\ H_4$ ab. Dies vermag wohl unter Austritt von Ammoniak Tetra- und Hexavanadat zu liefern, nicht aber weiteres Ammoniak aufzunehmen, etwa dadurch, dass sich die Metasäure zur Orthosäure aufrichtet. Immerhin wäre es möglich, dass durch den Hinzutritt von Hydroxylamin eine solche Aufrichtung erfolgte, denn dass gegen dieses die Wirkung

einer Säure anders zur Geltung kommt als gegen Ammoniak zeigt z. B. die Phosphorsäure, die als beständigstes Hydroxylaminsalz das tertiäre Salz bildet, während von den Ammonsalzen das primäre am beständigsten ist. Dann müsste aber der Sauerstoffgehalt höher und damit der Prozentgehalt an Stickstoff und Vanadin herabgedrückt werden. Auch kann, wie oben auseinandergesetzt wurde, das Hydroxylamin nicht salzartig gebunden sein, sonst müsste es wie das Sulfat oder Chlorid durch Vanadinschwefelsäure glatt zu Stickstoff und nicht teilweise zu Stickoxyd oxydiert werden. Wenn aber die beiden an das Vanadin doppelt gebundenen Sauerstoffatome durch zwei Moleküle Hydroxylamin so aufgerichtet werden, dass unter Eintritt von Vanadin-Stickstoff – oder Metall-Sauerstoff – Stickstoffbindung zwei neue Hydroxylgruppen entstehen, dann ist die Säure

$$Vd\begin{matrix}-OHOH\\-OH\\-NHOH\\-OH\\-OH\end{matrix} \quad \text{oder} \quad Vd\begin{matrix}-OH\\-ONH_2\\-OH\\-ONH_2\\-OH.NH_2OH.\end{matrix}$$

dreibasisch, wenn nur die drei am Vanadin sitzenden Hydroxylgruppen sich bethätigen. Und dies scheint der Fall zu sein, da im höchsten Fall fünf Stickstoff auf ein Vanadin treffen.

Ich habe mich bemüht, auch eine Hydroxylamin-Alkaliverbindung der Vanadinsäure herzustellen, da ich hoffte, durch das Studium einer solchen leichter experimentelle Thatsachen aufzufinden, die für die eben erörterte Auffassung der Hydroxylamin-Ammoniakderivate

beweisend wären. Ich liess salzsaures Hydroxylamin auf vanadinsaures Ammon einwirken in Lösungen, die durch Kaliumbikarbonat oder Kaliumkarbonat alkalisch gemacht waren und änderte mehrfach die Reihenfolge und die Mengenverhältnisse der Komponenten, konnte aber immer nur reduzierte Lösungen erhalten, aus denen krystallisierte Produkte nicht zu erlangen waren.

Wird vanadinsaures Ammon in eine mit Kaliumkarbonat alkalisch gemachte Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat in Wasser eingetragen, so entsteht eine trübe orangerote Flüssigkeit, die sich auf Zusatz von etwas Kalilauge zu einer klaren, dunkel-weingelben Flüssigkeit löst.

Nach kurzer Zeit tritt auch hier, selbst beim Stehen in Eiswasser Gasentwicklung auf, während die Lösung eine grünschwarze Färbung annimmt und dadurch ohne weiteres anzeigt, dass sie reduziert worden ist.

IV.

Hydroxylaminverbindungen der Niobsäure.

Das Homologe des Vanadins ist das Niob. Dieses liefert in seiner fünfwertigen Oxydationsstufe komplizierte Pyrosäuren, unter denen die Säure mit 6 Atomen Niob im Molekül, ein wohlcharakterisiertes Kalisalz: $K_8 Nb_6 O_{19} + 16 H_2 O$ bildet. Ein alkalifreies Ammoniobat scheint bis jetzt nicht dargestellt worden zu sein. Das Kalisalz liefert nach mehrtägigem Digerieren mit starkem Ammoniakwasser und salzsaurem Hydroxylamin eine weisse, pulverige, in Wasser kaum lösliche Verbindung von der Formel $Nb O_6 N_3 H_{10}$.

Die Analyse der mit Ammoniakwasser, Alkohol und Aether gewaschenen und eine Stunde lang im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab für:

$Nb O_3 H . (N H_3 O)_3$

	Berechnet	Gefunden	
Nb	39.05%	39,81%	39.84%
N	17.35%	16.89%	

Das Niob wurde nach Zerstörung des Hydroxylamins durch Glühen als $Nb_2 O_5$, der Stickstoff durch Verbrennung nach Dumas bestimmt.

Die Substanz zersetzt sich beim Erhitzen im Rohr unter lebhafter, explosionsartiger Verpuffung mit rot-

gelber Flamme, der Rückstand ist fast weiss. Nach dreistündigem Digerieren mit der 100fachen Menge Wasser bei gewöhnlicher Temperatur war etwas Hydroxylamin und sehr wenig Niobsäure in Lösung gegangen. Der Rückstand enthielt noch 15.23% Stickstoff.

Die mit Vanadinschwefelsäure ausgeführten Bestimmungen ergaben 16.67, 16.78 und 16.72% Hydroxylaminstickstoff aus dem Sauerstoffverbrauch und 16.89% N aus dem aufgefangenen sauerstofffreien Gasvolumen berechnet.

Demnach liegt eine Verbindung vor, die aus einem Molekül Niobsäure und drei Molekülen Hydroxylamin zusammengesetzt ist. Ob die einfache Analysenformel dem wirklichen Molekulargewicht entspricht, war nicht zu entscheiden, doch spricht die äusserst geringe Löslichkeit für ein grösseres Molekül. Auch bildet sich häufig unter kaum abweichenden Bedingungen die kompliziertere Substanz $Nb_2 O_{12} N_5 H_{19}$ von ganz ähnlichem Verhalten. Für

$$Nb_2 O_7 H_4 . (N H_3 O)_5$$

	Berechnet	Gefunden
Nb	40.09%	40.25
N	14.93%	14.71

Auffallend ist, dass diese Verbindungen, abgesehen von der Fähigkeit beim Erhitzen lebhaft zu explodieren, äusserst indifferente Körper sind. Weder Alkalien noch verdünnte Säuren wirken in irgendwie sichtbarer Weise auf sie ein, insbesondere ist selbst beim Erhitzen keine Spur einer Gasentwicklung zu beobachten. Dagegen wird, wie gezeigt wurde, durch Vanadinsäurelösung alles in der Verbindung enthaltene Hydroxylamin glatt zu Stickstoff oxydiert.

Diesen Thatsachen gegenüber dürfte eine strukturchemische Formulierung, wie sie die Verhältnisse bei der Vanadin- und Molybdänsäure erklärte, kaum anwendbar sein, obwohl gerade auch hier die Analysenformel $NbO_3H.(NH_3O)_3$ die Annahme nahe legen würde, dass die beiden doppelt gebundenen Sauerstoffatome der Niobsäure durch Hydroxylaminmoleküle aufgerichtet werden. Jene Verbindungen lieferten aber schon mit verdünnten Säuren Stickoxyde und liessen sich durch Vanadinsäurelösung nicht glatt zersetzen.

Ob man es hier vielleicht mit Verbindungen zu thun hat, die den „halbsauren“ und „zweidrittelsauren“ Hydroxylaminchlorhydraten Lossen's entsprechen, entzieht sich wohl der experimentellen Entscheidung.

Wird das Einwirkungsprodukt von Hydroxylamin auf Niobsäure mehrere Stunden auf 90°—100° erhitzt, so zeigt es sich in seinen Eigenschaften nicht verändert; wird jedoch die Temperatur auf 130—140° gesteigert, so ist schon nach zwei Stunden keine Spur von Stickstoff mehr darin nachzuweisen.

V.

Einwirkung von Hydroxylamin auf unterphosphorige Säure.

Die oben beschriebenen Hydroxylamin-Alkaliverbindungen der Uransäure einerseits, der Molybdänsäure andererseits sind als die Repräsentanten zweier verschiedener Klassen von Hydroxylaminverbindungen anzusehen. In der einen wirkt salzartig gebundenes Hydroxylamin mit seiner Hydroxylgruppe nochmals salzbildend, indem deren Wasserstoff durch Metall vertretbar wird; in der anderen hat man eine besondere Bindungsweise das Hydroxylamins, etwa durch Aufrichtung doppelt gebundenen Sauerstoffs und Herstellung einer Metall-Stickstoffbindung anzunehmen.

Eine Verbindung, welche vermutlich beiden Klassen gleichzeitig angehört, leitet sich von der unterphosphorigen Säure ab, und hat die merkwürdige Formel $(H_2 P O_2)_2 (N H_3O)_3 K_2$.

Da dieser Körper zu den zuerst untersuchten gehört, seine Darstellung nicht leicht ist und sehr lange Zeit erfordert, er sich zudem nicht unverändert aufbewahren lässt, so war ich leider nicht in der Lage, alle im Verlaufe dieser Untersuchung gemachten Erfahrungen auf ihn anzuwenden und ihn nach den charakteristischen

Reaktionen einwandsfrei einer bestimmten Klasse zuzuordnen.

Käufliche unterphosphorige Säure wurde mit Kalilauge stark alkalisch gemacht. Durch Zusatz von absolutem Alkohol und etwas Aether liess sich eine konzentrierte wässrige Salzlösung fällen. In diese wurde solange salzsaures Hydroxylamin eingetragen, als noch die Reaktion alkalisch blieb. Im Vakuum über Schwefelsäure krystallisierte Chlorkalium und zuletzt eine blättrige Krystallmasse aus. Diese wurde in heissem (50°) absolutem Alkohol gelöst und über Schwefelsäure im Vakuum wieder abgeschieden. Nachdem durch Wiederholung dieser Operation alles Chlor entfernt war, blieb eine Krystallisation aus derben Blättern vom Schmelzpunkt ca. 86°. Die Verbindung löst sich sehr leicht in Wasser, auch ziemlich leicht in heissem absoluten Alkohol. Erhitzt man die wässrige Lösung auf ca. 90°, so findet namentlich bei Gegenwart von etwas freiem Alkali eine so reichliche Bildung von Phosphorwasserstoff statt, dass Entflammung erfolgt. Bei 110° beginnt Gasentwicklung und darüber hinaus erfolgt Verpuffung mit grünlich gelbem Lichte.

Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz ergab für:

$(H_2 P O_2)_2 (N H_3 O)_3 K_2$

	Berechnet	Gefunden
P	20.19%	19.61
N	13.68%	13.65
K	25.41%	25.69

Zur Bestimmung des Hydroxylamins wurde die Substanz mit alkalischer Zinnoxydullösung destilliert. Diese Methode, das Hydroxylamin als Ammoniak über-

zutreiben, konnte mehrfach mit gutem Erfolg benutzt werden. Erforderlich ist, dass die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur mit der Lösung von Zinnchlorür in überschüssiger Natronlauge $^1/_2$ Stunde lang digeriert wird, ehe man durch Kochen in die vorgelegte Säure übertreibt. Reines Hydroxylaminchlorhydrat lieferte so 24.34% und 23.96% Ammoniak statt 24.60%, wenn aller Stickstoff in Ammoniak übergeht.

Bei dieser Substanz wurden 17.00% statt 16.61% Ammoniak gefunden.

Bei der Titration mit alkalischer Permanganatlösung nach Thum wurden 42.22% Sauerstoff verbraucht. Die 13.65% Stickstoff entsprechende Menge Hydroxylamin verbraucht in alkalischer Lösung 23.4% Sauerstoff; es bleiben dann 18.8% Sauerstoff für die Oxydation des Phosphors, das ist nahezu vier Aequivalente Sauerstoff auf ein Atom Phosphor. Dieser liegt also, wie zu erwarten, als unterphosphorige Säure vor.

Wie bereits erwähnt, ist die Substanz schwierig zu erhalten. Die erstmalige Krystallisation aus der konzentrierten wässrigen Lösung erfordert Wochen und selbst Monate, und während dieser langen Zeit erfolgt leicht Zersetzung, wenn man nicht fortwährend die Temperatur unter + 12° hält. Ausserdem kommt aber auch viel auf das richtige Verhältnis der Komponenten an. Man bekommt oft schon nach verhältnismässig kurzer Zeit unter scheinbar kaum veränderten Bedingungen eine bisweilen ganz einheitliche Krystallisation, die jedoch nicht den gewünschten alkalhaltigen Körper, sondern das bereits von A. Sabanejeff[1]) beschriebene unterphosphorigsaure Hydroxylamin darstellt.

[1]) Ber. **30**. 287.

Nach meinen auch bei anderen Säuren gemachten Erfahrungen entstehen die Hydroxylaminsalze, sofern sie sich leicht bilden, immer wenn ein Ueberschuss von Hydroxylaminchlorhydrat vorhanden ist, die Lösung also schwach saure Reaktion zeigt.

Einer Krystallmasse, die aus einem offenbar nach diesem Versältnis zusammengesetzten Gemisch von Kaliumhypophosphit und salzsaurem Hydroxylamin durch Eindunsten im Exsiccator entstanden war, wurde durch heissen absoluten Alkohol das Hydroxylaminhypophosphit entzogen. Durch Aether wurde es gefällt und durch langsames Auskrystallisieren aus Alkohol entstanden feine Nadeln, die im Rohre nach vorangegangenem Schmelzen lebhaft verpufften und an der Luft leicht zerfliesslich waren. Dieser letztere Umstand ist schuld, dass die Analyse sowohl im Stickstoff-, wie im Phosphorgehalt gegenüber den theoretischen Werten einen nicht unbeträchtlichen Fehler aufweist. Jedoch dient gegebenenfalls der bei weitem höhere Phosphorgehalt zur raschen Unterscheidung von dem alkalihaltigen Körper.

Für $H_2 P O_2 H . N H_3 O$

	Berechnet	Gefunden
P	14.10%	13.5%
N	31.47	30.55

Das Hydroxylaminhypophosphit scheint aber auch, — und das ist von besonderer Wichtigkeit, — aus dem alkalihaltigen Körper durch Zersetzung zu entstehen. Wiederholt erhielt ich aus einem Präparat, das ich nach seinem Aussehen und Verhalten für den fast reinen Körper $(H_2 P O_2)_2 . (N H_3 O)_3 K_2$ hielt, beim Umkrystallisieren aus Alkohol durch unachtsame Steigerung der

Temperatur bis zum Sieden nur das alkalifreie Hydroxylaminsalz.

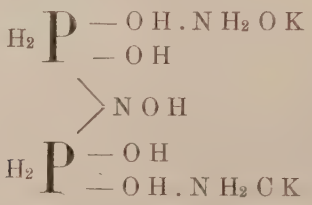
Für die Aufstellung einer Strukturformel des Hydroxylaminkaliumhypophosphits, $(H_2 P O_2)_2 (N H_3O)_3 K_2$, dürften in erster Linie die bei der Uransäure gemachten Beobachtungen massgebend sein, nach denen es als sicher gelten kann, dass Hydroxylaminmoleküle als Ueberträger der Säurefunktionen von Säuren wirken. Da sich das unterphosphorigsaure Hydroxylamin unter ähnlichen Bedingungen bildet und auch in absolutem Alkohol löslich ist; da ferner der Zerfall des Alkalikörpers zum Hydroxylaminsalz nach meinen Beobachtungen mindestens wahrscheinlich ist, so kann man auch hier zwei Molekülen Hydroxylamin dieselbe Rolle für die zwei Moleküle unterphosphoriger Säure zuschreiben und das Kalium an Stelle des Hydroxylwasserstoffs der Stickstoffverbindung setzen, also schreiben:

$$H_2 P O_2 H . N H_2 O K .$$

Bei einem solchen Erklärungsversuch bleibt aber auf zwei Moleküle dieser Art noch ein Molekül Hydroxylamin übrig, das man wohl kaum in das Bereich der sogen. Krystallkomponenten, wie Krystallwasser und Krystallalkohol, verweisen darf, man müsste sonst erwarten, dass beim Lösen in heissem Alkohol eine Zersetzung erfolgte. Aber selbst beim dreimaligen Umkrystallisieren war, wenn die oben angegebenen Bedingungen sorgfältig eingehalten wurden, keine Veränderung zu bemerken.

Es scheint daher in Rücksicht auf die bei der Molybdän- und Vanadinsäure dargelegten Thatsachen folgende Erklärung nichts Gezwungenes zu besitzen.

In dem Molekül $H_2OPOH.NH_2OK$ ist noch ein doppelt an Phosphor gebundenes Sauerstoffatom vorhanden. Ein Molekül H_2NOH kann nun mit zwei H-Atomen in zwei Molekülen die doppelt gebundenen O-Atome aufrichten und selbst als Oximidorest die Bindung zweier Phosphoratome übernehmen, sodass sich folgende Strukturformel ergibt:



VI.

Hydroxylaminsalze.

Die im Vorstehenden beschriebenen Hydroxylaminverbindungen leiten sich ausschliesslich von Elementen der fünften und sechsten Gruppe des periodischen Systems ab. Es lag daher nahe, auch die Säuren der übrigen in dieselben Gruppen gehörenden Elemente auf ihre Fähigkeit zu untersuchen, ähnliche Verbindungen zu liefern. Die Versuche verliefen zwar in Hinsicht auf den Endzweck resultatlos, führten aber bei einigen Säuren wenigstens zur Darstellung der noch nicht beschriebenen Hydroxylaminsalze. Es sind dies:

$P O_3 H_3 . (N H_3 O)_2$, Hydroxylaminphosphit,

$P O_4 H_3 . (N H_3 O)_3$, Hydroxylaminorthophosphat,

$As O_4 H_3 . (N H_3 O)_3$, Hydroxylaminorthoarseniat.

Diesen schliessen sich zwei gleichzeitig Hydroxylamin und Ammoniak enthaltende Salze an, nämlich:

$P O_3 H_3 . (N H_3 O) (N H_3)$ und

$W O_4 H_2 . (N H_3 O) (N H_3)$.

Auffallend ist bei diesen Salzen die entschieden hervortretende Neigung des Hydroxylamins, die normalen Salze zu bilden, wodurch sich diese Base wesentlich von dem so nahestehenden Ammoniak unterscheidet. Dieses geht gerade mit den hier in Frage kommenden

Säuren vorwiegend saure Salze und nur äusserst unbeständige neutrale Verbindungen ein.

1. Hyroxylaminorthophosphat.

Während die tertiären Alkali- und Ammonsalze der Phosphorsäure wenig beständig sind, und man als die gewöhnlichen Neutralisationsprodukte der Säure mit den Alkalibasen die sekundären, bisweilen sogar nur die primären Salze erhält, lieferte Hydroxylamin unter den verschiedensten Bedingungen immer nur das tertiäre Salz.

Ueber ein orthophosphorsaures Hydroxylamin finde ich eine einzige Angabe,[1]) wonach es beim Vermischen einer Lösung von Dinatriumphosphat und salzsaurem Hydroxylamin in mikroskopischen, würfelähnlichen Krystallen erhalten wird.

Wenn man die durch Vermischen von P_2O_5 mit wenig Wasser erhaltene Metaphosphorsäure unter Kühlung mit Ammoniak versetzt und die breiige Masse in einer konzentrierten wässrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin löst, krystallisieren kugelige Aggregate mikroskopischer, kommaförmiger Nadeln aus, die gegen Fehlings Lösung, ammoniakalisches Silbernitrat und Permanganat die gewöhnlichen Reaktionen des Hydroxylamins zeigen, durch ihr Verhalten gegen Silbernitrat und Magnesiamixtur die Gegenwart von Orthophosphorsäure anzeigen. Spuren von Salzsäure, sowie von Ammoniak, das beim Kochen mit Permanganatlösung auftrat, deuteten auf geringe Verunreinigungen durch Salmiak. Die Stickstoffbestimmung gab daher 21.8% N,

[1]) Dammer II, S. 290.

nach längerem Behandeln mit Methylalkohol 20.95 % statt 21.3 % in $PO_4H_3 . (NH_3O)_3$.

Dieselbe Verbindung erhält man in feinen verfilzenden Nadeln aus einer Lösung, welche auf 1 Molekül gewöhnlichen, sekundären Ammonphosphats 2 Moleküle Hydroxylaminchlorhydrat enthält, beim Stehen über Aetzkali. Sie bildet sich ebenso, wenn man den krystallinischen Niederschlag von sekundärem Baryumphosphat, der sich beim längeren Stehen einer Fällung von $BaCl_2$ mit Na_2HPO_4 bildet, mit einer wässrigen Lösung von Hydroxylaminsulfat behandelt. Aus der vom Baryumsulfat abfiltrierten Lösung krystallisieren nach kurzem Stehen, bei grösserer Verdünnung auf Zusatz von Sprit die feinen Nadeln aus, die nach dem Waschen mit Sprit und Aether zwischen Filtrierpapier getrocknet wurden. Die Analyse bewies auch für sie die Zusammensetzung

$PO_4H_3 . (NH_3O)_3$

	Berechnet	Gefunden
P	15.73 %	21.32 %
N	21.32 %	21.49 %

Der Stickstoff wurde hier mit Vanadinschwefelsäure bestimmt und so auch an diesem Beispiel die Anwendbarkeit der Methode erwiesen.

Am bequemsten und mit der besten Ausbeute erhält man das Salz, wenn man zu einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin, die mit Soda so lange versetzt wurde, als noch Kohlensäureentwicklung stattfand und die Flüssigkeit blauem Lakmus noch die für Hydroxylaminsalze charakteristische dunkle Rotfärbung erteilt, eine Lösung von Natriumphosphat gibt. Nach kurzer Zeit fällt das Salz in federförmigen Krystallen nieder.

Für $PO_4H_3 . (NH_3O)_3$

	Berechnet	Gefunden
P	15.73%	15.78%
N	21.32%	21.37%

Die Krystalle erweisen sich unter dem Mikroskop als anscheinend rhombische Prismen mit gerader Auslöschung.

Das Salz zeigt gegen die für Hydroxylamin und Phosphorsäure charakteristischen Reagentien keinerlei Abweichung. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem Wasser löst es sich leichter und erteilt der Flüssigkeit schwach saure Reaktion. Beim trockenen Erhitzen schmilzt es zunächst und zersetzt sich dann lebhaft mit starkem Ammoniakgeruch. In verdünnten Säuren ist es ohne Gasentwicklung löslich. Desgleichen löst es sich in Ammoniak und Alkalien augenblicklich auf. Aus diesen Lösungen konnte ich jedoch nie etwas anderes als das hydroxylaminfreie Ammon- oder Alkalisalz erhalten.

Auch der Versuch, auf trockenem Wege oder durch Behandeln in alkoholischer Lösung Ammoniak anzulagern, schlug fehl.

Gasförmiges Ammoniak, das aus starkem Ammoniak in einem Destillierkolben auf dem Wasserbad entwickelt und durch zwei Kalktürme und ein mit Aetzkali gefülltes Rohr getrocknet wurde, strich durch ein Rohr, das, von einem Kühler umgeben, trockenes Hydroxylaminphosphat enthielt. Augenblicklich beschlug sich das Rohr über der Substanz mit feinen Tröpfchen, deren Menge allmählich zunahm. Die Substanz behielt ihre Krystallform bei, doch wurde sie matt und schien auch etwas voluminöser zu werden.

Der tropfenförmige Beschlag erwies sich als freies Hydroxylamin.

Durch absoluten Alkohol wurde die Substanz auf ein Filter gespült und längere Zeit damit gewaschen. Das alkoholische Filtrat reduzierte Fehlings Lösung lebhaft, zeigte aber keine Spur von Phosphorsäurereaktion. Beim Eindampfen trat Gasentwicklung auf und die Lösung war ohne Rückstand flüchtig; wurde mit verdünnten Säuren eingedampft, so hinterblieb ein Gemenge von Ammon- und Hydroxylaminsalz. Die Substanz auf dem Filter war reines Ammonphosphat.

Diese Reaktion dürfte eine neue, brauchbare Methode zur Darstellung freien Hydroxylamins abgeben.

Ich versuchte dies probeweise, indem ich eine grössere Menge Substanz anwendete und unter Weglassung des Kühlers ein U-Rohr vorlegte, das in Eiswasser eintauchte. In diesem sammelte sich in der That eine geringe Menge einer schwer fliessenden Flüssigkeit, die beim Ausgiessen aufschäumte und die charakteristischen Reaktionen gegen alkalische Kupfer- und Silberlösung zeigte. Zur Krystallisation konnte ich sie jedoch nicht bringen, vermutlich hauptsächlich deshalb, weil bei der grossen Lösungsfähigkeit des freien Hydroxylamins, die, wie bereits Lobry de Bruijn nachgewiesen hat, dem Wasser ähnlich ist, der Erstarrungspunkt durch gelöstes Ammoniak stark herabgedrückt ist.

Crismer[1]) hat zu demselben Zwecke die Zersetzung seiner Verbindung $Zn\,Cl_2 \,.\, 2\,N\,H_3O$ durch Ammoniak vorgeschlagen. Die Leichtigkeit, mit der grössere Mengen des Hydroxylaminphosphats zu erhalten sind,

[1]) l. c.

dürfte ihm jedoch für diese Reaktion den Vorzug vor jenem schwer zu erlangenden Zinksalz geben.

Die Abspaltung des Hydroxylamins und sein Ersatz durch Ammoniak wird natürlich ebenso und bequemer erreicht durch Behandeln mit einer Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol. Schon nach ganz kurzer Zeit wird Fehlings Lösung von der alkoholischen Flüssigkeit lebhaft reduziert und nach mehrtägigem Stehen ist alles Hydroxylamin aus dem Bodenkörper in die Flüssigkeit gegangen.

Das gleiche Verhalten wurde auch bei anderen Hydroxylaminsalzen festgestellt, jedoch verlief bei diesen die Reaktion nicht so rasch und vollständig, wie bei dem Phosphat.

Das gleich zu beschreibende arsensaure Hydroxylamin spaltet im Ammoniakstrom langsam und lange nicht so augenfällig Hydroxylamin ab, auch war beim Stehen mit alkoholischem Ammoniak noch nach mehreren Tagen eine schwache Reduktionswirkung in dem Bodenkörper zu bemerken. Auch das Sulfat gibt sein Hydroxylamin bald an die alkoholische Ammoniaklösung ab, ohne dass darin eine Spur von Schwefelsäure nachzuweisen wäre. Das Chlorhydrat eignet sich wegen seiner Löslichkeit in Alkohol nicht zu diesen Versuchen.

Die allgemeinere Bedeutung dieser Reaktion ergibt sich im Vergleich mit dem oben beschriebenen Verhalten des uransauren Hydroxylamins, das unter gleichen Bedingungen in den Körper $U O_4 H_2 . (N H_3O)_2 (N H_3)_2$ übergeht, und kann dahin ausgesprochen werden, dass in Hydroxylaminsalzen die Säure dafür massgebend ist, ob das Hydroxylamin seinerseits nochmals als Säure

salzbildend wirkt, oder sich einfach als Base verhält und dementsprechend durch stärkere Basen aus dem Salz verdrängt wird.

2. Hydroxylaminarseniat.

Der weitgehenden Analogie zwischen Phosphorsäure und Arsensäure entspricht es, dass sich auf ähnliche Weise das vollkommen gleiche Hydroxylaminsalz bildet. Einen Körper, der ausser Hydroxylamin Ammoniak oder Alkali enthielt, konnte ich auch von der Arsensäure nicht erhalten.

Eine Lösung von Arsensäure wird mit überschüssiger Soda versetzt und hierzu eine Lösung von salzsaurem Hydroxylamin in Wasser bis zur schwach sauren Reaktion gegeben. Nach wenigen Augenblicken beginnt Kohlensäure zu entweichen und gleichzeitig fallen allmählich federförmige Krystalle aus, die sich schon dem blossen Auge als das Analogon des Phosphats dokumentieren.

Unter dem Mikroskop stellen sie dieselben anscheinend rhombischen Prismen mit gerader Auslöschung dar. Der in Wasser schwer lösliche Niederschlag ist nach dem Waschen mit wässriger Spritlösung vollständig chlorfrei. Die lebhafte Reduktionswirkung gegen Fehlings Lösung und ammoniakalisches Silbernitrat zeigt die Gegenwart von Hydroxylamin an. Mit neutraler Silbernitratlösung fällt zunächst rotbraunes Arseniat, das bald zu metallischem Silber reduziert wird. Aus der Lösung in verdünnter Salzsäure fällt durch das Magnesiagemisch die Arsensäure. Beim Erhitzen im Rohr tritt ruhige Zersetzung unter Abgabe von Ammoniak ein, wobei sich das Rohr mit schwarzem und weissem

Sublimat beschlägt; ein Rückstand bleibt nicht, der Körper ist also alkalifrei. Das Salz ist aus heissem Wasser umkrystallisierbar; die Lösung zeigt saure Reaktion.

Die Analyse der mit Sprit und Aether gewaschenen, lufttrockenen Substanz ergab:

$As O_4 H_3 . (N H_3O)_3$

	Berechnet	Gefunden
As	30.86%	31.06%
N	17.29%	17.33%

Auch hier bildet sich also nur das tertiäre Salz, während von den Ammonarseniaten das neutrale Salz kaum bekannt ist, das sekundäre schon an der Luft in das primäre übergeht.

3. Hydroxylaminphosphit.

Auch von der phosphorigen Säure konnte ich keine Verbindung erhalten, die dem oben beschriebenen Hypophosphit an die Seite zu setzen wäre und also neben Hydroxylamin noch Alkali enthielte. Dagegen bildet sich das Salz $H P O_3 H_2 . N H_3O)_2$ verhältnismässig leicht.

Versetzt man eine konzentrierte wässrige Lösung von sekundärem Natriumphosphit mit der dreifach molekularen Menge Hydroxylaminchlorhydrat, so schlägt die alkalische Reaktion in schwach sauer um. Man lässt im Vakuum über Schwefelsäure das Chlornatrium zum grössten Teil auskrystallisieren und löst die zähe gummiartige Masse in heissem absoluten Alkohol. War noch zuviel Wasser zugegen, so scheidet sich beim Erkalten die Substanz gummiartig ab; aber durch mehrfaches Lösen und Abscheiden aus heissem

Alkohol erhält man farblose, lange Nadeln mit lebhaften Polarisationsfarben und einer Auslöschungsschiefe von ca. 30°. Beim Erhitzen verpufft die Substanz mit grünlich-gelbem Licht unter Austritt von viel Phosphorwasserstoff. Die vakuumtrockene Substanz wurde zur Phosphorbestimmung mit rauchender Salpetersäure im Einschmelzrohr bei 200° oxydiert. Die Stickstoffbestimmung geschah nach Dumas.

Die Analyse ergab für:

$$H P O_3 H_2 . (N H_3O)_2$$

	Berechnet	Gefunden	
P	20.94%	20.95%	
N	18.92%	18.87%	19.19%

Die stark reduzierende Wirkung auf Fehling'sche Lösung und ammoniakalisches Silbernitrat beweist die Anwesenheit von Hydroxylamin. Chlor und Alkali waren nicht vorhanden. Demnach ist die aus sekundärem Natriumphosphit und salzsaurem Hydroxylamin erhaltene Verbindung sekundäres Hydroxylaminphosphit.

Bemerkenswert ist auch hier die Tendenz zur Bildung des normalen Salzes. Während sekundäres Ammonphosphit ziemlich unbeständig ist und schon im Vakuum oder beim Erhitzen mit Wasser in das primäre Salz übergeht, kann das Hydroxylaminsalz mehrmals aus heisser Lösung umkrystallisiert werden, ohne dass eine ähnliche Umwandlung eintritt.

Besonderes Interesse beansprucht aus demselben Grunde auch die folgende Verbindung, in der die beiden salzbildenden Wasserstoffatome der phosphorigen Säure gleichzeitig durch Hydroxylammonium und Ammonium ersetzt sind.

4. Hydroxylamin-Ammoniumphosphit.

Zur Darstellung dieser Verbindung wird krystallisierte phosphorige Säure unter Abkühlung mit konzentrierter Ammoniaklösung neutralisiert und dann noch das vierfache der hierzu nötigen Menge zugesetzt. Nach dem Abkühlen gibt man auf ein Molekül der Säure zwei Moleküle Hydroxylaminchlorhydrat hinzu und fällt nach einer Stunde durch absoluten Alkohol eine konzentrierte wässrige Lösung der Verbindung. Digeriert man diese wiederholt mit absolutem Alkohol, so scheiden sich weisse, leicht verfilzende Nädelchen ab, die aus heissem absoluten Alkohol umkrystallisiert werden bis keine Chlorreaktion mehr erfolgt.

Man kann auch sekundäres Ammonphosphit $HPO_3H_2 . (NH_3)_2$ mit dem gleichen Gewicht Hydroxylaminchlorhydrat in absolutem Alkohol erhitzen und die aus dem Filtrat abgeschiedenen Nadeln durch Erwärmen mit Methylalkohol von überschüssigem Chlorid reinigen.

In beiden Fällen erhält man stark doppelbrechende Nadeln mit schönen Polarisationsfarben und schiefer Auslöschung.

Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz lieferte für:

$HPO_3H_2 . (NH_3O) . (NH_3)$

	Berechnet	Gefunden
P	23.48%	24.22%
N	21.21%	21.68%

Das verhältnismässig geringe Bestreben der phosphorigen Säuren, auch mit ihrem zweiten Hydroxyl salzbildend zu wirken, wie es in dem leichten Uebergang des sekundären Ammonphosphits in das primäre Salz zum Ausdruck kommt, scheint dem Hydroxylamin

gegenüber nicht zu bestehen, da die Substanz durch Kochen von Ammonphosphit mit einer alkoholischen Lösung des sauer reagierenden Hydroxylaminchlorhydrats entsteht. Ob hier ausserdem vielleicht eine gegenseitige Anziehung zwischen den beiden Basenmolekülen Hydroxylammonium und Ammonium mitwirkt, lässt sich experimentell wohl kaum entscheiden.

Die letztere Bildungsweise aus sekundärem Ammonphosphit und salzsaurem Hydroxylamin scheint mir die Richtigkeit der in der obigen Formel ausgesprochenen Auffassung dieser Verbindung als eines gemischten Ammoniakhydroxylaminsalzes zu beweisen gegenüber der nach den Analysenresultaten ebenfalls möglichen Annahme eines Doppelsalzes von der Zusammensetzung $P O_3 H_3 . (N H_3)_2 . P O_3 H_3 (N H_3 O)_2$.

In Uebereinstimmung damit stehen Beobachtungen an einem analogen Salz der Wolframsäure von der Formel: $W O_4 H_2 . (N H_3O) (N H_3)$.

5. Hydroxylamin-Ammoniumwolframat.

Ein Ammonwolframat von der Zusammensetzung $W O_4 (N H_4)_2$ ist bis jetzt nicht dargestellt worden. Statt seiner entstehen immer recht komplizierte Salze von hochmolekularen Pyrosäuren. Dagegen ist das Hydroxylamin-Ammoniumsalz $W O_4 H_2 (N H_3O) (N H_3)$ leicht schön krystallisiert zu erhalten.

Die gleichzeitige Anwesenheit von Ammonium und Hydroxylamin ermöglicht den Bestand des einfachen Moleküls vielleicht deswegen, weil durch die schwach saure Natur des Hydroxylamins das Ammonium festgehalten wird.

Zur Darstellung werden 25 g des käuflichen Natriumparawolframats ($Na_{10}\ W_{12}\ O_{41} + 28\ H_2O$) fein zerrieben und mit einer Lösung von 10 g Hydroxylaminchlorhydrat in 20 ccm Wasser übergossen. Es entsteht ein weisser Brei, der sich in 50 ccm starker wässriger Ammoniaklösung klar auflöst. Ueber Aetzkali scheiden sich grosse farblose, dicke Tafeln ab, die zwischen Filtrierpapier getrocknet werden. Sie gehören anscheinend dem asymmetrischen System an und zeigen eine Auslöschungsschiefe von ca. 10°.

Die Analyse ergab:

$$W\ O_4\ H_2\ .\ (N\ H_3O)\ .\ (N\ H_3)$$

	Berechnet	Gefunden	
W	61.33%	61.14%	
N	9.33%	9.45%	9.39
NA_3	5.67%	5.65%	

Das Wolfram wurde nach dem Abdampfen mit Wasser und Glühen als $W\ O_3$ gewogen, der Gesamtstickstoff nach Dumas bestimmt und das Ammoniak durch Destillation mit alkalischer Permanganatlösung übergetrieben.

Die Substanz bläht sich beim Erhitzen im Rohr eigentümlich auf, wobei starker Ammoniakgeruch auftritt. In kaltem Wasser ist sie mit alkalischer Reaktion leicht löslich, durch verdünnte Salzsäure wird daraus Wolframsäurehydrat, durch $Ca\ Cl_2$ weisses Calciumwolframat gefällt. Die Lösung zeigt starke Reduktionswirkung gegen ammoniakalisches Silbernitrat und Fehlings Lösung, wodurch die Gegenwart von Hydroxylamin nachgewiesen ist.

Die Titration nach Thum mit alkalischer Permanganatlösung ergab einen Sauerstoffverbrauch von

2.6 Aequivalenten auf das Molekulargewicht der obigen Formel, während für ein Hydroxylamin drei Aequivalente erforderlich sind. Es liegt demnach ein gemischtes Hydroxylamin - Ammoniaksalz der Säure $W O_4 H_2$ vor.

Für die Entscheidung der Frage, ob in diesem Salz das Hydroxylamin oder das Ammoniak fester gebunden sei, konnte ich keine Anhaltspunkte finden. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung entweicht Ammoniak und es scheiden sich die glänzenden Schuppen des ammoniakarmen Parawolframates aus. Dasselbe Salz fällt beim längeren Stehen aus der Lösung in Wasser, das mit Kohlensäure gesättigt war, aus.

Wenn dem Salze die Formel $W O_2 \begin{matrix} O H . N H_2 O H \\ O H . N H_3 \end{matrix}$ zukommt, so liegt der Gedanke nah, durch Abspaltung von Wasser direkt zu einem Hydrazinsalz zu gelangen. Alle meine Versuche in dieser Richtung waren vergeblich. Bei Erwärmen mit wasserfreiem Glycerin begann schon bei 50° Ammoniak zu entweichen, bis schliesslich alles in Lösung gegangen war. Diese zeigte keine Reduktionswirkung mehr. Natriummethylat lieferte beim Stehen nach mehreren Tagen einen beim Kochen mit Natronlauge kaum noch Ammoniak abgebenden Rückstand. Durch Essigsäureanhydrid ging die Substanz in das ammoniakarme Parasalz über. Möglicherweise sind räumliche Verhältnisse schuld an dem Ausbleiben des Erfolges bei diesen Reaktionen.

Beachtung verdient aber das Verhalten eines Entwässerungsproduktes, das durch längeres trockenes Erwärmen auf 110° entsteht. Die Substanz gibt dann mit Wasser, verdünnten Säuren, Natronlauge sofort und schon

in der Kälte lebhafte Gasentwicklung, während im Rückstand viel Ammoniak nachzuweisen ist. Das Gas, im CO_2-Strom über Kalilauge aufgefangen, wird von absolutem Alkohol beim langen Stehen nicht absorbiert und ist wohl als Stickstoff anzusprechen. Ein quantitatives Verfolgen dieser interessanten Reaktion war leider nicht möglich. Die Gewichtsabnahme zeigte sich beim gleichzeitigen Erwärmen mehrerer feinzerriebener Proben des Salzes unter durchaus gleichen Umständen niemals konstant; die Abnahme zeigte Unterschiede bis zu 6%.

Aeusserlich verändert sich die Substanz beim Erwärmen nicht wesentlich; sie nimmt nur eine schwach gelbliche Färbung an und sintert etwas zusammen.

Die Stickstoffentwicklung mit Wasser und Säuren scheint mir darauf hinzudeuten, dass in dem Molekül des Salzes beim Erhitzen eine Reaktion zwischen den beiden Stickstoffbasen stattfindet, und aus diesem Grunde liegt die für den Körper gegebene einfache Formel näher als die gleichfalls mögliche eines Doppelsalzes:

$$W O_4 H_2 . (N H_3)_2 . W O_4 H_2 . (N H_3O)_2.$$

Ist hier vielleicht das längst gesuchte „Imid“ entstanden, das wohl durch Wasser nach der Formel $3 N H = N H_3 + N_2$ zerfallen müsste?

Ich kann im Anschluss hieran noch einige Beobachtungen über eine Hydroxylamin-Alkaliverbindung der Wolframsäure angeben.

Werden 25 g Natriumparawolframat fein zerrieben mit Hydroxylaminchlorhydrat in 20 ccm Wasser zum Brei verrührt und in 50 ccm 15%iger Kalilauge gelöst,

so scheidet sich auf Zusatz etwa des halben Volumens Sprit nach mehreren Tagen eine eigentümliche Krystallisation ab. Bisweilen setzen sich am Boden und an den Wänden Sternchen von feinen Nadeln an, mitunter derartig zusammenhängend, dass das Ganze das Aussehen von gehäkelten Spitzen erhält und sich beim Herausnehmen aus der Flüssigkeit wie ein Gewebe um den Glasstab wickeln lässt. Meist jedoch tritt die Abscheidung von der Oberfläche her in langen Fäden ein, die sich schliesslich durch die ganze Lösung verbreiten, und lässt sich, einem Bausch feuchter Baumwolle täuschend ähnlich, herausheben. Unter dem Mikroskop erweist sich die Substanz als doppelbrechende, biegsame Nadeln mit gerader Auslöschung, die sich stark in einander verfilzen.

Der Körper ist in Wasser leicht löslich. Die Reduktion von Fehlings Lösung, Kaliumpermanganat und Jod beweist die Gegenwart von Hydroxylamin. Beim Erhitzen im Rohr tritt ruhige Zersetzung ein unter Abgabe von Ammoniak. Die wässrige Lösung gibt mit verdünnter Salzsäure und Chlorcalciumlösung Niederschläge, woraus hervorgeht, dass ein Derivat der Parawolframsäure vorliegt. Er wurde aus Natriumwolframat, Hydroxylamin und Kaliumhydroxyd dargestellt und enthält dementsprechend, wie durch die Analyse festgestellt wurde, beide Alkalien in wechselnden Verhältnissen. Merkwürdigerweise konnte ich weder die reine Natriumverbindung, noch auch die reine Kaliumverbindung erhalten.

Die Substanz ist kaum trocken zu bekommen. Es ist mir daher auch nicht möglich gewesen, für sie eine Formel durch die Analyse festzustellen. Da sie zudem ein wenig charakteristisches Verhalten zeigt, so ist von

einer genauen Kenntnis ihrer Zusammensetzung wenig neuer Aufschluss für die Chemie der Hydroxylaminverbindungen unorganischer Säuren zu erhoffen. Interessant erscheint sie mir vielmehr wegen ihres eigentümlichen physikalischen Zustandes. Die Verbindung leitet sich offenbar von einer sehr komplizierten Wolframsäure ab; Das Natriumsalz, das zur Darstellung diente, ist das der Säure $H_{10} W_{12} O_{41}$. Die Komplikation wird noch dadurch gesteigert, dass gleichzeitig Kalium und Natrium in wechselnden Mengen in das Molekül eintreten. Bei dieser komplizierten molekularen Zusammensetzung nähert sie sich in ihrem äusseren Verhalten auffallend organischen Verbindungen der Cellulosegruppe, für die man ebenfalls sehr komplizierte Moleküle anzunehmen hat. An das Verhalten der Körper dieser Gruppe erinnert auch, dass häufig die krystallisierte Substanz beim Schütteln mit Alkohol in eine amorphe, aufgequollene Masse übergeht.

Die Wolframsäure liefert also nicht wie zu hoffen gewesen wäre, Verbindungen, die den von der Uransäure und Molybdänsäure beschriebenen direkt an die Seite zu stellen wären. Das Wolfram steht im periodischen System zwischen Molybdän und Uran. Dieser Stellung entsprechend zeigt die Wolframsäure gegen reduzierende Mittel eine geringere Beständigkeit als die Uransäure; andererseits wird sie jedoch nicht so leicht reduziert wie die Molybdänsäure.

Dies gilt namentlich auch für die Einwirkung von Hydrazin und Hydroxylamin auf Wolframsäure.

Wird eine Lösung von Alkaliwolframat mit Hydrazinsulfat gekocht, so entsteht nur eine schwach bläulich gefärbte Lösung. Durch Zusatz von Schwefel-

säure wird diese unter Abscheidung von WO_3 zu einer graublauen trüben Flüssigkeit, die sich auf Zusatz von Natronlauge in eine klare, tief dunkelblaue Lösung verwandelt. Bei Gegenwart freier Natronlauge tritt auch bei längerem Kochen keine Blaufärbung auf.

Durch Einwirkung eines Ueberschusses von Hydrazinhydrat auf eine Lösung von Alkaliwolframat entsteht beim Erwärmen eine blaue Lösung, die beim Erkalten wieder farblos wird und einen farblosen krystallinischen Niederschlag fallen lässt..

Die glänzenden, anscheinend quadratischen Prismen sind eine Verbindung von Hydrazin mit Wolframsäure. Sie lassen sich aus heissem Wasser umkrystallisieren. Beim Erhitzen im Rohr erfolgt ruhige Zersetzung unter Abgabe von Ammoniak; mit Quecksilberoxyd tritt lebhafte Stickstoffentwicklung auf. Säuren scheiden aus der Verbindung weisse Wolframsäure ab.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung:

$$4\,WO_3 \,.\, 3\,N_2H_4 \,.\, 4\,H_2O$$

	Berechnet	Gefunden
W	67.15%	66.19%
N	7.66%	7.46% *)7.76

*) Destillation mit $HgCl_2$ und NaOH.

Noch weniger als Hydrazin wirkt Hydroxylamin auf Wolframsäure reduzierend.

Eine Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat gibt mit Alkaliwolframat beim Kochen eine gelbe Lösung, die durch Natronlauge wieder farblos wird. Bei Anwendung einer schwefelsauren Hydroxylaminsalzlösung bekommt man nur Wolframsäureabscheidung und in alkalischer Lösung findet auch beim langen Kochen keine Reduktion statt.

VII.

Beobachtungen über die Einwirkung von Hydroxylamin auf andere unorganische Säuren.

1. Borsäure.

Wird eine nach Lobry de Bruijn aus Hydroxylaminchlorhydrat und Natrium hergestellte methylalkoholische Lösung von freiem Hydroxylamin, die durch Fällen mit Aether von der Hauptmenge des gelösten Chlornatriums befreit war, mit einer Lösung von Borsäure in Methylalkohol versetzt, so entsteht sofort eine flockige, knetbare Fällung, die auf Thon gebracht eine zerfliessliche Masse gibt. Die Abscheidung gibt mit Wasser beim Erwärmen eine Gasentwicklung, enthält nur Spuren von Chlor, und reduziert Fehlings Lösung sehr lebhaft. Wird in die methylalkoholische Flüssigkeit Ammoniak eingeleitet, so erfolgt rasch klare Lösung. Aus einer solchen Lösung schied sich nach kurzer Zeit ein zuerst voluminöser, bald pulverig werdender Niederschlag ab, der jedoch an die Luft gebracht, erst zu einer knetbaren zähen Masse wurde und schliesslich vollständig zerfloss. Er zeigte dieselben Reaktionen wie der direkt aus Borsäure und Hydroxylamin in Methylalkohol erhaltene Niederschlag, reduzierte also lebhaft Fehlings Lösung, gab mit Wasser beim Erwärmen Gas-

entwicklung und war vollkommen chlorfrei. Beim Kochen mit alkalischer Permanganatlösung wird Ammoniak frei gemacht, wenn auch anscheinend nur wenig, sodass man immer annehmen kann, dass dieses in die Verbindung eingetreten ist.

Von einer Analyse musste ich, angesichts der Unmöglichkeit, den Körper zu trocknen, absehen.

Nicht besser erging es mir mit einem alkalihaltigen Hydroxylaminderivat der Borsäure.

Krystallisierte Borsäure wurde in einem Ueberschuss von Kalilauge gelöst und mit soviel einer konzentrierten Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat versetzt, dass die stark alkalische Reaktion bestehen blieb. Beim Eindunsten über Schwefelsäure im Vakuum hinterblieb, nachdem zuerst Chlorkalium entfernt war, eine zähe Masse, die mit Wasser Gasentwicklung gab, Fehlings Lösung reduzierte, jedoch noch viel Chlor enthielt. Ich löste nochmals in einer alkalischen Lösung von Hydroxylamin, und fällte daraus durch Alkohol einen Niederschlag, der ebenfalls auf dem Thon sofort zerfloss und eine zähe Masse bildete. Er zeigte die gleichen Eigenschaften wie die anderen Körper und gab kaum noch Chlorreaktion. Beim wiederholten Abrauchen mit methylalkoholischer Salzsäure blieb ein ziemlicher Rückstand von Alkalichlorid, sodass ich wohl annehmen kann, hier ein Hydroxylamin-Alkaliborat unter den Händen gehabt zu haben.

Zu demselben Resultat gelangte ich vom Borax statt vom Kaliumsalz ausgehend.

Die Vermutung, es könne eine spezifische Fähigkeit des Hydroxylamins sein, doppelt gebundene Sauerstoffatome in reduzierbaren Säuren aufzurichten, veranlasste mich, auch noch mit einer Anzahl anderer Säuren, in denen man eins oder mehrere solcher Atome anzunehmen hat, Versuche anzustellen.

2. Chromsäure.

Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Chromsäure liegen mehrfache Beobachtungen vor.

Bertoni[1]) hat gezeigt, dass verdünnte saure Lösungen von Hydroxylaminsalz durch Chromsäure zu Stickstoff und Stickoxydul oxydiert werden und die neutralen Lösungen Nitrit und Nitrat enthalten; in alkalischer Lösung bildet sich relativ mehr Nitrit.

Nach Lossen[2]) wird neutrales chromsaures Kali durch Lösungen von freiem Hydroxylamin bei gewisser Temperatur nicht verändert; beim Erwärmen färbt die Lösung sich dunkel; Zusatz von wenig Schwefelsäure bewirkt lebhafte Gasentwicklung und Abscheidung eines braunen Niederschlags, der sich in mehr Schwefelsäure mit der dunklen Färbung teilweise reduzierter Chromsäurelösungen wieder auflöst.

Ich kann auf Grund mehrerer Versuche die vorstehenden Angaben bestätigen. Auch Kaliumbichromat wird durch eine Lösung von salzsaurem Hydroxylamin augenblicklich unter heftiger Gasentwicklung zu dem braunen, flockigen, sogen. intermediären Chromoxyd reduziert.

---

[1]) Gazetta **9**. 571.
[2]) Ann. Suppl. **6**. 235.

Ich versuchte, die Heftigkeit der Reaktion durch schwaches und auch durch starkes Alkali zu mindern. Neutrale Kaliumchromatlösung wurde mit Kaliumbikarbonat versetzt und hiezu eine ebenfalls neutralisierte Lösung von salzsaurem Hydroxylamin gegeben. Es trat sofort Gasentwicklung unter Abscheidung des braunen Oxydes ein; auch bei Anwendung von neutralem Karbonat war der Erfolg der gleiche.

Wird jedoch Chromatlösung mit Kalilauge oder Ammoniak stark alkalisch gemacht und hierzu salzsaures Hydroxylamin gefügt, solange als sich kein dauernder Niederschlag bildet, so bleibt eine tiefrote, im auffallenden Licht grünschwarze Lösung bestehen. Diese kann sogar einige Tage aufbewahrt werden, dann scheidet sich jedoch auch der braune flockige Körper ab, ohne dass Gasentwicklung zu bemerken ist. Das Gleiche geschieht, wenn man durch Eindunsten im Vakuum oder durch Fällen mit Sprit aus der roten Lösung ein hydroxylaminhaltiges Produkt zu gewinnen sucht.

3. Titansäure.

Nach der Leichtigkeit zu urteilen, mit welcher die Niobsäure eine Hydroxylaminverbindung gibt, hätte auch die Titansäure eine solche liefern sollen. Aber selbst nach wochenlanger Einwirkung von ammoniakalischer Hydroxylaminlösung auf titansaures Natrium konnte ich immer nur die unveränderten Ausgangsprodukte nachweisen.

4. Schweflige Säure

liefert nach Raschig[1]) bei der Einwirkung auf Hydroxylamin in saurer Lösung Amidosulfonsäure.

[1]) Ann. **241**. 161—252.

Diese Reaktion ist als eine Kondensation aufzufassen, und es wird nicht, wie Tanatar[1]) neuerdings angegeben hatte, durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Lösung von salzsaurem Hydroxylamin das Hydroxylamin zu Ammoniak, unter Bildung von saurem Ammonsulfat reduziert. Wenn Tanatar wirklich dies Salz erhalten hat, so ist dies, wie Raschig[2]) bemerkt, zweifellos sekundär durch nachträgliche Spaltung der Sulfaminsäure unter Wasseraufnahme entstanden.

Aus Natriumbisulfit, Ammoniak und salzsaurem Hydroxylamin erhielt ich nach längerem Stehen der Lösung einen pulverigen Niederschlag, der indessen kein Hydroxylamin enthielt und nicht weiter untersucht wurde.

5. Selenige Säure und Selensäure.

Selenige Säure wurde beim Behandeln mit einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin in starkem Ammoniak augenblicklich zu metallischem Selen reduziert. Ebenso tritt in saurer Lösung Reduktion ein. Inzwischen haben sowohl Lenher[3]) als auch Jannasch und Müller[4]) diese Reaktion zur quantitativen Abscheidung von Selen benutzt.

Selensäure dagegen wird nur in saurer Lösung beim Kochen reduziert; aus einer alkalischen oder ammoniakalischen Lösung scheidet sich selbst beim anhaltenden Kochen kein Metall ab.

Anders liegen die Verhältnisse bei der

---

[1]) Ber. **32**. 242.
[2]) Ber. **32**. 394.

6. Tellurigen Säure und Tellursäure.

Tellurige Säure wird von Hydroxylamin in saurer Lösung auch beim längeren Kochen nicht angegriffen; aus alkalischen Lösungen scheidet sich jedoch alles Tellur in schwarzen Flocken ab.

Ebenso wird aus einer alkalischen Lösung von Tellursäure metallisches Tellur gefällt, während die saure Lösung nicht reduzierbar ist.

Auf dieses verschiedene Verhalten haben Jannasch und Müller (l. c.) teilweise ihre Methode zur Trennung von Selen und Tellur gegründet.

Schluss.

Fassen wir zum Schluss die Resultate dieser Untersuchung nochmals kurz zusammen, so ergibt sich als allgemeinere Folgerung aus den Einzelthatsachen zweierlei.

1. Wenn das Hydroxylamin sich mit einer Sauerstoffsäure, d. h. mit dem normalen Hydrat z. B. $UO_2(OH)_2$ oder VdO_2OH, vereinigt, so vermag es, seinerseits wieder als Säure zu wirken und mit seinem Hydroxylwasserstoff NH_3 in NH_4 überzuführen oder dieses Wasserstoffatom gegen Alkali auszutauschen. Die Verbindungen:

$$UO_4H_2 . (NH_3O)_2 (NH_3)_2$$
$$UO_4H_2 . (NH_3O) (NH_2OK) . + H_2O$$
$$UO_4H_2 . (NH_3O\,Na)_2 + 6\,H_2O$$

sind Beispiele dafür. Die auffallende Thatsache, dass Säuren, welche mit Alkali und Amoniak nur schwer oder gar nicht neutrale Salze bilden, gegenüber Hydroxylamin eine grosse Tendenz zur Bildung dieser Salze zeigen, steht vielleicht damit in Zusammenhang; durch die schwach saure Natur des Hydroxylamins werden andere Basenmoleküle, Hydroxylamin oder Ammoniak, festgehalten, für deren Festhaltung die Wirkung der Säure allein nicht ausreichen würde.

2. Mit solchen Salzen kann sich nun abermals Hydroxylamin verbinden und zwar durch Aufrichtung von Sauerstoffatomen der Säure.

Vielleicht tritt hier der Rest — O N H_2, der sich ja in Na . O N H_2 oder HO Ca . O N H_2 wie eine Säuregruppe verhält, oder der Rest N H O H an das Metallatom der Säure und ein Sauerstoffatom dieser letzteren bildet mit dem beweglichen Wasserstoffatom des Hydroxylamins eine neue Hydroxylgruppe z. B.

$$\begin{matrix} & OH \\ & NHOH \\ Vd & OH \\ & NHOH \\ & OHNH_2OH \end{matrix} \qquad \text{oder} \qquad \begin{matrix} & OH \\ & ONH_2 \\ Vd & OH \\ & ONH_2 \\ & OH.NH_2OH \end{matrix}$$

Dadurch wird der Komplex zur Aufnahme von noch mehr Base, z. B. Ammoniak, fähig, indem die neugebildeten Hydroxylgruppen mit ihren Wasserstoffatomen wieder Salze zu bilden vermögen.

Durch diese Fähigkeit kommt im Verhalten gegenüber den Säureanhydriden Hydroxylamin in eine Parallele zum Wasser. Das Anhydrid Vd_2O_5 ist keine Säure; durch Vereinigung mit 1 Molekül H_2O liefert es unter Aufrichtung von = O zwei Mol. VdO_3H.

Eine weitere Hydratisierung zu VdO_4H_3, die man nach der Stellung des Vanadins im periodischen System erwarten könnte, findet nicht statt. Wohl aber vermag Hydroxylamin die weitere Aufrichtung von Sauerstoff zu besorgen und durch Bildung neuer Hydroxylgruppen eine mehrbasische Säure zu schaffen, wie wir das in der Verbindung $(NHOH)_2 Vd(OH)_3 (NH_2OH)(NH_3)_2$ sehen.

Das Gleiche gilt für das Anhydrid MoO_3; die Vereinigung mit Wasser führt nur zu der zweibasischen Säure $MoO(OH_2)$, der Hinzutritt von Hydroxylamin liefert neue Hydroxylgruppen und ermöglicht die Funktion als höher basische Säure: $(NHOH)_2\ Mo(OH)_4$.

Vielleicht liegen auch bei dem Anhydrid Nb_2O_5, das mit H_2O die Säure NbO_3H, mit Hydroxylamin die Verbindung $NbO_3H.(NH_3O)_3$ liefert, die Verhältnisse ähnlich. Die letztere wäre dann aufzufassen als Hydroxylaminsalz der Säure: $(NHOH)_2\ Nb(OH)_3$.

Gerade solche Anhydride, die nur geringe Neigung zur Vereinigung mit Wasser zeigen, scheinen zur Aufnahme von Hydroxylamin besonders geeignet zu sein. Die Fälle, in denen dies beobachtet wurde, sind allerdings noch weniger zahlreich, indessen dürfte ein weiteres Verfolgen des Gegenstandes unter diesem Gesichtspunkt zu neuen interessanten Aufschlüssen führen.

Immerhin geht schon aus diesen wenigen Beispielen hervor, dass, gleichviel, ob Wasser oder Hydroxylamin die Säurebildung aus Anhydriden besorgt, die eigentliche Säurenatur nicht mehr im Metallatom, sondern in den Gruppen NHOH und OH liegt.